

Untersuchungen zur Lichtstreuung von TiO_2 - Pigmenten in Dekorpapieren



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von Yvonne Galinski

Erstgutachter:

Prof. Dr. Markus Biesalski

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Frank Miletzky

Darmstadt 2018

Galinski, Yvonne: Untersuchungen zur Lichtstreuung von TiO₂-Pigmenten in Dekorpapieren

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf Tuprints: 2018

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-81248

Tag der mündlichen Prüfung: 04.06.2018

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licences/>

Die vorliegende Arbeit entstand mit Hilfe der finanziellen Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi) im Rahmen des Projektes „Senkung des Energieverbrauches bei der Papierherstellung durch Titandioxid-Optimierung“ (03ET1242A). Sie wurde bei der Firma Felix Schoeller Technocell GmbH und Co. KG in der und im Fachbereich Makromolekulare Chemie und Papierchemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Markus Biesalski von Oktober 2013 bis Januar 2016 durchgeführt.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Danksagung

Zunächst möchte ich meinem Arbeitgeber Schoeller Technocell GmbH & Co. KG für die Möglichkeit danken, an diesem interessanten Thema zu arbeiten und im Rahmen meiner Tätigkeit diese Dissertation zu erstellen.

Ich danke Herrn Prof. Markus Biesalski für seine Unterstützung und die Betreuung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. Frank Miletzky für das Koreferat, sowie den beiden Fachprüfern Prof. Dr. Samuel Schabel und Prof. Dr. Christian Hess. Außerdem danke ich Dr. Andreas Overberg für Begleitung der Promotion und die zahlreichen fachlichen Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Manuela Kaller, Daniela Kowalski und Tobias Althoff für die tatkräftige Unterstützung bei den Laborarbeiten, sowie Ulrike Dethlefs und Simone Kollodzey für die Erstellung der REM-Aufnahmen.

Ich danke den Kollegen aus unserer damaligen Projektgruppe Marina Skotkin, Hendrik Esmann, Martin Twyrdy und Maximilian Knapp für die angenehme Zusammenarbeit.

Ich danke allen Kolleginnen und Kollegen, die mir mit Rat und Tat zu Seite standen, insbesondere Claudia Stöner und dem Team rund um die VPM.

Ich danke meinem Mann Sascha für seine Geduld,
meinen Eltern für ihre Unterstützung
und meinen Schwestern Kerstin und Julia für ihren liebevollen Einsatz als Babysitter.
Ich danke meinem Sohn Tom, der mir jeden Tag zeigt, was wirklich wichtig ist.

Danke.

1. Inhaltsverzeichnis

Danksagung	4
1.....Inhaltsverzeichnis	i
2.....Einleitung	1
2.1. Rohstoffe, Herstellung und Weiterverarbeitung von Dekorpapieren	2
2.2. Anforderungen an das Produkt Dekorpapier	4
2.3. Rohstoffkosten und Rohstoffeffizienz	5
2.4. Erklärung des Begriffes TiO_2 -Effizienz als zentrales Bewertungskriterium	5
3.....Zielsetzung und Strategie	6
3.1. Zielsetzung	6
3.2. Strategie	7
3.2.1. Randbedingungen der Optimierung der TiO_2 -Effizienz im Dekorpapier	8
4.....Theoretischer Teil	9
4.1. Chemische und physikalische Eigenschaften von Titandioxidpigmenten	9
4.2. Grundlagen der Lichtstreuung und Mie-Theorie	13
4.3. Optische Eigenschaften pigmentierter Schichten	21
4.3.1. Mehrfachstreuung	21
4.3.2. Kubelka Munk Theorie	21
4.3.3. Crowding	22
4.3.4. Agglomeration	24
4.3.5. Opazitätsverlauf Titandioxid-gefüllter Schichten	25
4.3.6. Einflussfaktoren auf die TiO_2 -Effizienz	27
4.4. Stand der Technik: Steigerung der TiO_2 -Effizienz in Lackschichten	27
4.4.1. Brechungsindexunterschied zwischen Pigment und umgebendem Medium	28
4.4.2. Teilchengröße des TiO_2	30
4.4.3. Stabilisierung und Flockung der TiO_2 -Pigmente	31
4.4.4. Mechanische Abstandshaltung der Titandioxidpigmente	34
4.5. Untersuchungsmethoden	37
4.5.1. Opazität und Farbe	37
4.5.2. Dispersionsherstellung und Stabilisierung	38
4.5.3. Zetapotentialmessung	39
4.5.4. Teilchengrößenmessung	40
4.5.5. Blattbildung und Flockung	41
4.5.6. Rasterelektronenmikroskop	43
5.....Ergebnisse und Interpretation der Untersuchungen	44
5.1. Analyse einer Lack- und einer Dekorlaminatschicht im Hinblick auf die TiO_2 -Effizienz	44
5.1.1. Teilchengröße des TiO_2	44
5.1.2. Verteilung der Pigmente innerhalb der Matrix	45
5.1.3. Quantifizierung der TiO_2 -Effizienz einer Lackschicht und eines Dekorlaminates	52
5.1.4. Zusammenfassung des Vergleiches einer Lackschicht und eines Dekorlaminates	54

5.2.	Optimierung des Ausgangsteilchengröße des Titandioxidpigmentes	55
5.3.	Mechanische Abstandshaltung der Titandioxidpigmente im Dekorpapier	59
5.3.1.	Extenderscreening	60
5.3.2.	Calciumcarbonat	63
5.3.3.	Gefällte Aluminiumsilikate	65
5.3.4.	Aluminiumoxidhydroxid (Boehmit)	68
5.3.5.	Einfluss der Extendergröße auf die Opazität eines Dekorlaminates	71
5.3.6.	Einfluss des Deagglomerationsgrades des TiO_2 auf die Opazität eines Dekorlaminates	73
5.3.7.	Einfluss der Extendermenge auf die Opazität eines Dekorlaminates	75
5.3.8.	Beurteilung der Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente durch mechanische Abstandshaltung mittels eines Extenders	80
5.3.9.	Vergleich der mittels eines Extenders erzielten TiO_2 -Effizienz zur TiO_2 -Effizienz in einer Lackschicht	86
5.3.10.	Fazit aus den Untersuchungen zur mechanischen Abstandshaltung	88
5.4.	Optimierung der Titandioxid-Extender Verteilung im Dekorpapier	90
5.4.1.	Untersuchung und Angleichung des Agglomerationsverhaltens von Dekorpigment B und Boehmit A gegenüber dem Flockungsmittels PAAE	91
5.4.2.	Kontrolle der Agglomeratgröße durch Auswahl des Flockungsmittels	100
5.4.3.	Kombination eines gering agglomerierenden Flockungsmittels mit dem Nassfestmittel PAAE in der Blattbildung	117
5.4.4.	Angleichung der Oberflächenchemie von TiO_2 und Extender und Kontrolle der Agglomeratgröße	124
5.4.5.	Fazit aus den Untersuchungen zur Optimierung der TiO_2 -Extender-Verteilung und Diskussion der Ergebnisse in Hinblick auf die großtechnische Dekorpapierherstellung	129
5.4.6.	Übertrag der Ergebnisse auf die Versuchspapiermaschine	131
5.4.7.	Finaler Vergleich der mittels eines Extenders und einer optimierten TiO_2 -Extender-Verteilung erzielten TiO_2 -Effizienz zur TiO_2 -Effizienz in einer Lackschicht	134
6.....	Zusammenfassung	137
7.....	Experimentalteil	142
7.1.	Material und Chemikalien	142
7.2.	Laborblattbildung und Laminatherstellung	142
7.2.1.	Dispersionsherstellung	142
7.2.2.	Blattbildung, Aschegehalt und Retention	142
7.2.3.	Imprägnierung und Laminatherstellung	143
7.3.	Papier- und Laminatprüfungen	144
7.3.1.	Lichtechtheit und Farbstabilität	144
7.3.2.	Mechanische Stabilität	144
7.3.3.	Heiß-pH-Extrakt	144
7.3.4.	Luftdurchlässigkeit, Harzaufnahme und Penetrationszeit	144
7.3.5.	Benotung der Formation	144
7.4.	Instrumentelle Methoden	145
7.4.1.	Opazitätsmessung und Bestimmung der TiO_2 -Effizienz	145
7.4.2.	Partikelgrößen	145

7.4.3.	Agglomerationsverhalten	146
7.4.4.	Zetapotential	146
7.4.5.	Polyelektrolyttitration	146
7.4.6.	Rasterelektronenmikroskopie	146
7.4.7.	Herstellung von Füllstoffstrichen zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung	147
7.4.8.	Röntgenfluoreszenzanalyse	147
8.....	Anhang	148
8.1.	Messsystemanalyse Opazitätsmessung	148
8.2.	Messsystemanalyse L-Wert-Messung	148
8.3.	Einfluss der Extendermenge auf die Opazität	149
	Abbildungsverzeichnis	150
	Tabellenverzeichnis	155
	Abkürzungsverzeichnis	156
	Literaturverzeichnis	157
	Lebenslauf	163

2. Einleitung

Dekorpapier ist ein Spezialpapier zur dekorativen Beschichtung von Holzwerkstoffen. Als Grundmaterial werden heute für einen Großteil der Möbel, Türen, Lamine und Innenausbaulemente Span- und MDF-Platten genutzt. Die Vorteile dieser Materialien gegenüber Echtholz sind der geringe Preis, eine hohe Stabilität und ein hoher Grad der Wiederverwertung. Nachteilig hingegen ist die optisch sehr unattraktive, unebene und poröse Oberfläche. Zur Oberflächenveredelung dieser Holzwerkstoffe werden daher Verbunde aus Dekorpapier und Melamin- bzw. Harnstoffharzen eingesetzt.



Abbildung 1: Anwendungsbeispiele für Oberflächenveredelung durch Dekorpapiere¹

Einige Anwendungsbeispiele sind in Abbildung 1 dargestellt. Das Dekorpapier ermöglicht zum einen die optische Abdeckung der Span- oder MDF-Platte, indem es als Trägermaterial für Farb- und Weißpigmente sowie als Substrat für den Aufdruck verschiedener Designs dient. Zum anderen fungiert es als Matrix zur Aufnahme von Melaminformaldehydharz (MF-Harz) und Harnstoffformaldehyd-Harz (UF-Harz), welches im Zuge der Weiterverarbeitung eine geschlossene, kratzfeste und schmutzresistente Oberfläche generiert. Im Endprodukt ist das Dekorpapier vollständig in der Harzmatrix eingeschlossen und nur noch als Farbschicht erkennbar. Während eine Lackierung auf Grund der geringen Schichtdicke eine hohe Güte der Substratoberfläche erfordert, können mit Dekorpapier-Harz-Verbunden einfache Spanplatten zu hochqualitativen Möbeloberflächen veredelt werden.

2.1. Rohstoffe, Herstellung und Weiterverarbeitung von Dekorpapieren

Die Hauptbestandteile von Dekorpapier sind Zellstoff, Weiß- und Farbpigmente sowie Nassfestmittel. Darüber hinaus sind, je nach Anwendung und Rezeptur, verschiedene Prozesschemikalien wie Entschäumer, Puffer, Retentions- und Farbfixiermittel erforderlich.

Als Zellstoff werden für Dekorpapier hauptsächlich gebleichte Kurzfasern-Zellstoffe aus Eukalyptuspflanzen verwendet. Eukalyptus-Zellstoff hat besonders gute Festigkeitseigenschaften und ist zudem kostentechnisch attraktiv, da er schnell nachwächst. Zusätzlich werden geringe Anteile Langfaser-Zellstoffe aus Nadelhölzern zur weiteren Einstellung der Papierfestigkeiten eingesetzt.

Im Zuge der Weiterverarbeitung wird das Papier mit einem Imprägnierharz getränkt. Damit es auch im nassen Zustand den Zugkräften im Imprägnierkanal standhält, muss es über eine ausreichend hohe Nassfestigkeit verfügen. Zur Generierung der Nassfestigkeit werden hauptsächlich Polyamidoamin-Epichlorhydrin (PAAE) Nassfestmittel auf Basis von Diethyltriämin und Adipinsäure genutzt.

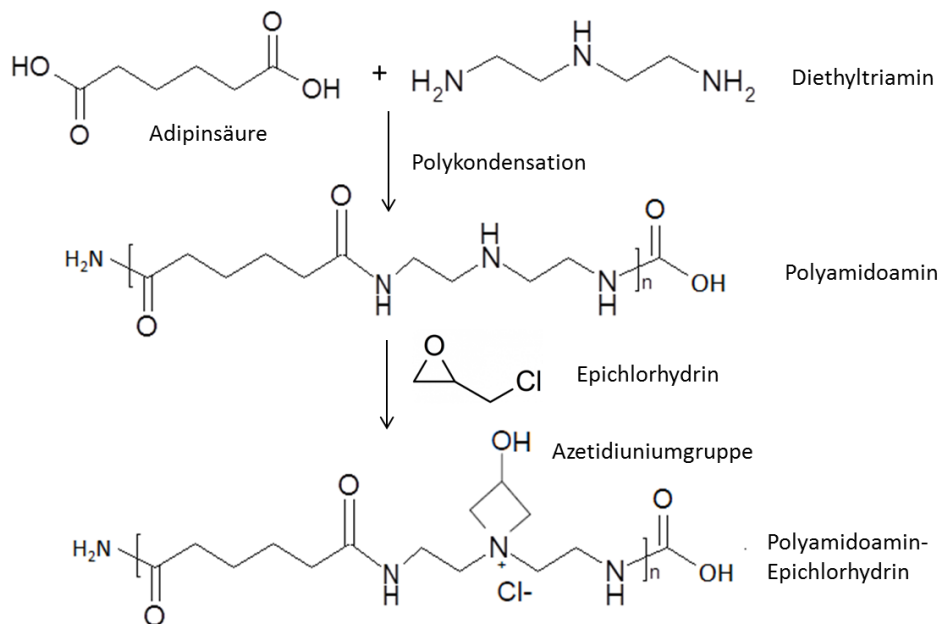


Abbildung 2: Reaktionsschema der Herstellung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Nassfestmittels²

Wie in Abbildung 2 gezeigt, knüpft bei der Synthese des PAAE das Epichlorhydrin unter Bildung einer Azetidinium-Funktion an die Amingruppe des Polyamidomamin-Rückgrates. Die Azetidinium-Funktion ermöglicht eine inter- oder intramolekulare Verknüpfung an eine Amingruppe einer weiteren oder derselben Polymerkette. Diese Vorvernetzung des Nassfestmittels ist zur Ausbildung der Nassfestigkeit notwendig, da so die Molekülgröße und damit die Reichweite des Polymers sowie die Anzahl der Bindungen innerhalb des Polymers erhöht wird. Ein Teil der Epoxidgruppen verbleibt jedoch zunächst ohne weitere Reaktion. In der Papierherstellung wird das Nassfestmittel über die kationischen Amingruppen an die anionische Oberfläche der Zellstofffaser adsorbiert. Im Zuge der Trocknung erfolgt schließlich die Verknüpfung der Zellstofffasern an den Faserknüpfungspunkten durch die

Reaktion der verbliebenen Epoxidgruppen mit den Zellulosegruppen an der Faseroberfläche.² Beide Reaktionswege zur Vernetzung sind schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

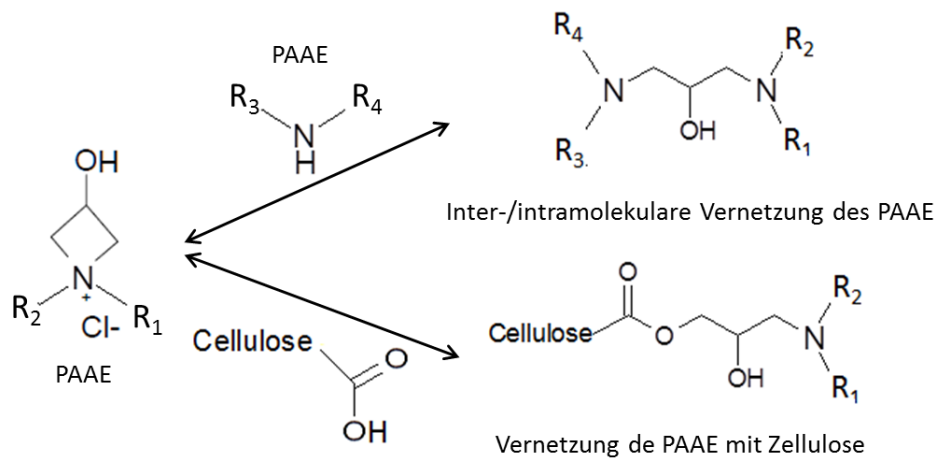


Abbildung 3: Reaktionsschema der Vernetzung eines PAAE-Nassfestmittels. Selbstvernetzung innerhalb der Polymerkette oder Verknüpfung mit den Oberflächengruppen der Zellulosefaser²

Zur Ausbildung des Deckvermögens wird das Papier mit bis zu 40 wt.-% des Weißpigmentes Titandioxid gefüllt. Dieser hohe Füllgrad lässt sich in der Regel nur durch die Verwendung von Retentionsmitteln realisieren und stellt eine hohe Anforderung an die Papierfestigkeit. Zur Farbgebung der Dekorschichten werden außerdem verschiedene anorganische Farbpigmente auf Eisenoxid-Basis sowie eine große Palette organischer Farbpigmente verwendet.^{3, 4}

Sind besondere Designs wie beispielsweise eine Holzmaserung gewünscht, wird das Basispapier zunächst im Tiefdruckverfahren bedruckt. Dann erfolgt eine Imprägnierung mit einer etwa 50%igen MF- oder oder UF-Harzlösung oder einer Mischung aus beidem. Das Papier wird je nach Anwendung ein bis zweimal vollständig mit der Harzlösung getränkt und anschließend getrocknet. Hierbei kommt es bereits zu einer geringen Vorvernetzung des Harzes.^{5, 6}



Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus von LPL- und HPL Dekorlaminatschichten⁷

Dieser sogenannte Film kann nun für die Herstellung von Low-Pressure Laminaten (LPL) bei 120 bis 140°C mit 15 bis 20 bar Druck direkt auf die Ober- und Unterseite der Spanplatte gepresst werden. Für hochqualitative High-Pressure Laminate (HPL) wird statt der MDF-Platte ein Substrat aus mehreren

Lagen Phenolpapier genutzt (siehe Abb. 4). Als Deckschicht kann weiterhin ein sogenanntes Overlaypapier genutzt werden, welches zusätzliches Harz für eine besonders glatte und strapazierfähige Oberfläche zur Verfügung stellt.

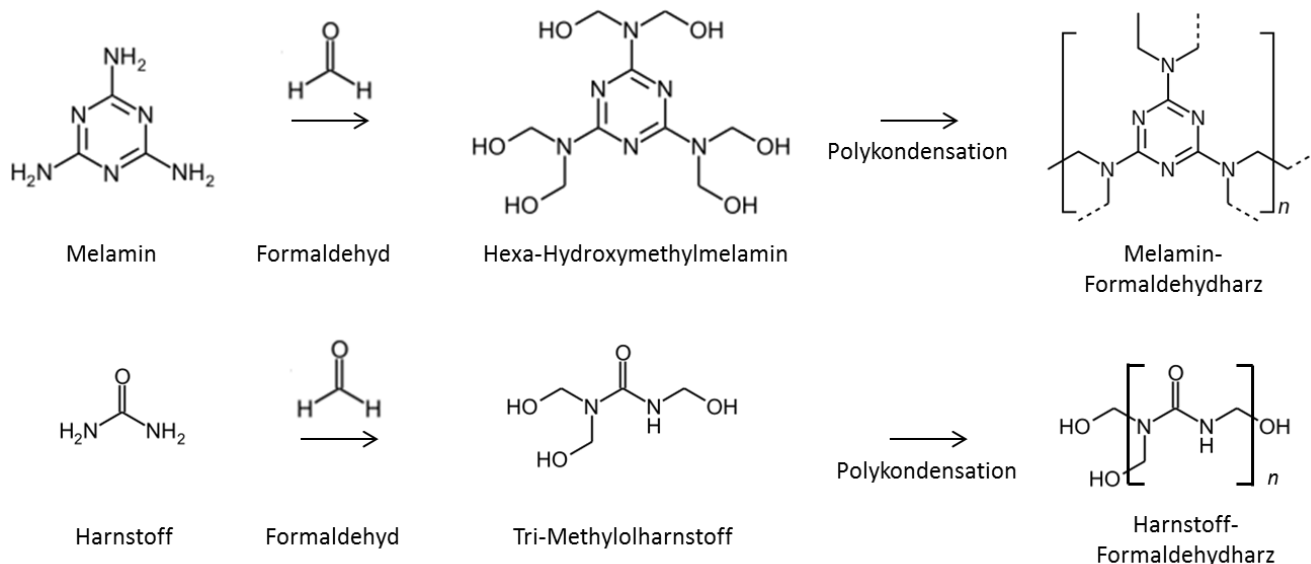


Abbildung 5: Reaktionsschema der Bildung und Vernetzung von Melamin- und Harnstoff-Formaldehydharz

Durch Druck und Temperatur schmelzen die Harz-Monomere und Oligomere im Dekorpapier im Zuge der Verpressung zunächst wieder auf. Das verflüssigte Harz verdrängt die verbliebene Luft nahezu komplett aus den Hohlräumen des Faserverbundes und bildet eine geschlossene Laminatoberfläche. Zudem dringt es teilweise in die Substratoberfläche ein, wodurch eine Anhaftung der Dekorschicht sichergestellt wird. Innerhalb weniger Minuten kondensiert das Harz schließlich zu einem chemisch beständigen und mechanisch äußerst stabilen Duroplasten (s. Abb. 5). Durch eine entsprechende Strukturierung der Pressbleche lassen sich zudem verschiedene Oberflächenstrukturen wie glänzend oder matt oder sogar die Haptik einer Holzoberfläche einstellen.^{5,6}

2.2. Anforderungen an das Produkt Dekorpapier

Die Hauptanforderung an das Dekorpapier ist die Erzielung des gewünschten Farbeindrucks der zu veredelnden Oberfläche. Durch die Lichtabsorption und -streuung von Farb- und Weißpigmenten werden das Deckvermögen und die Farbe der Laminatschicht bestimmt. Da das Faservlies im Zuge der Laminatherstellung nahezu transparent wird (siehe auch Kapitel 4.4.1.), ist das Dekorpapier im Endprodukt nur noch als Farbschicht erkennbar. Neben einem hohen Füllgrad an Weiß- bzw. Farbpigmenten, erfordert der Aufdruck verschiedener Designs eine hohe Glätte und Dimensionsstabilität des Papiere. Darüber hinaus ist zur Imprägnierung eine hohe Nassfestigkeit des Papiere erforderlich, sowie eine ausreichende Porosität, um eine zügige Harzaufnahme zu

garantieren. Weitere Restriktionen gelten hinsichtlich des Oberflächen-pH-Wertes des Papieres, der geschwindigkeitsbestimmend für die säurekatalysierte Aushärtung der MF- und UF-Harze ist.^{5, 6}

2.3. Rohstoffkosten und Rohstoffeffizienz

Das größte Marktvolumen von Dekorpapieren entfällt auf weiße Sorten, bei denen die geforderte Deckkraft nur durch Weißpigmente erzeugt wird. Dazu enthalten diese Weißsorten im Durchschnitt etwa 30wt-% Titandioxidpigment, für hochdeckende Dekorpapiere sind sogar über 40wt-% Titandioxid erforderlich. Da der Preis/ kg der Titandioxidpigmente mehr als dreimal so hoch ist wie der Preis/ kg des Zellstoffes, werden die Gesamtrohstoffkosten pro kg Dekorpapier hauptsächlich durch die Titandioxidmenge bestimmt. Neben dem allgemeinen Bestreben, die Rohstoffkosten so minimal wie möglich zu halten, weckt ein Vergleich mit anderen Industrien, welche deckende Schichten auf Basis von Titandioxidpigmenten herstellen, Erwartungen hinsichtlich der Rohstoffeffizienz des Pigmentes. Zur Abdeckung einer Spanplatte kann statt einer Dekorschicht auch eine Decklackschicht aufgebracht werden. Zur Erzeugung einer vergleichbaren Opazität ist bei einer Lackschicht im Vergleich zum Dekorlaminat nur ein Bruchteil der Titandioxidmenge pro Quadratmeter erforderlich (vgl. Kap. 5.1.3).

2.4. Erklärung des Begriffes TiO₂-Effizienz als zentrales Bewertungskriterium

Aus den zuvor erläuterten Gründen ist es immer wieder Gegenstand der Entwicklungsarbeiten der Dekorpapierhersteller, die zur Erzielung der vorgegebenen Opazität nötige Menge an Titandioxidpigmenten zu reduzieren. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher grundlegende Untersuchungen zur Rohstoffeffizienz von Titandioxidpigmenten in Dekorpapieren erfolgen. Im Laufe der Entwicklungsarbeiten hat sich dazu der Begriff der „Titandioxid-Effizienz“ etabliert. Gemeint ist hier die Effizienz, mit der die im Dekorpapier eingebauten Titandioxid-Pigmente zur Opazität des Dekorlaminates beitragen. Da diese Beschreibung sehr umständlich ist, wird insbesondere bei der Bewertung der Untersuchungen der Begriff der „Titandioxid-Effizienz“ genutzt. Das Maß dafür ist die zur Erzielung einer vorgegebenen Opazität des Dekorlaminates nötige TiO₂-Pigmentmenge des Dekorpapieres in g/m².

Daraus abgeleitet ergibt sich auch der Begriff der „Steigerung der Titandioxid-Effizienz“, was bedeutet, dass die im Dekorlaminat eingebauten TiO₂-Pigmente effektiver zur Opazität beitragen. In Folge dessen lässt sich die vorgegebene Zielopazität mit einer geringeren TiO₂-Pigmentmenge in g/m² realisieren.

3. Zielsetzung und Strategie

3.1. Zielsetzung

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist, innerhalb der Randbedingungen der Dekorpapierherstellung (s. Kap. 3.2.1.) die maximale Titandioxid-Effizienz zu erzielen. Für eine fixe Zellstoffmenge soll eine definierte Zielopazität des Dekorlaminates mit der minimalen TiO_2 -Pigmentmenge in g/m^2 erreicht werden.

Dabei sollen folgende Kernfragen adressiert werden:

- (i) Welche physikalischen Prozesse bestimmen die Opazität einer Dekor- oder Lack-Deckschicht?
- (ii) Was sind die physikalischen Einflussgrößen auf die Effizienz eines TiO_2 -Pigmentes?
- (iii) Welche weiteren Einflussfaktoren auf die TiO_2 -Effizienz ergeben sich durch den Einbau der Pigmente in eine pigmentierte Schicht?
- (iv) Welche prinzipiellen Maßnahmen werden in anderen pigmentierten Schichten, insbesondere Lackschichten, ergriffen, um die identifizierten Einflussfaktoren im Hinblick auf die TiO_2 -Effizienz zu optimieren?
- (v) Wie ist die Ausgangssituation und Einbauweise des Titandioxidpigmentes im Dekorpapier im Hinblick auf die Einflussfaktoren auf die TiO_2 -Effizienz?
- (vi) Lassen die Maßnahmen zur Steigerung der TiO_2 -Effizienz aus dem Bereich der Lackschichten auf das System Dekorlaminat transferieren? Welche Materialien und Methoden sind geeignet, um die Maßnahmen zu übertragen und vergleichbare Effekte auf die TiO_2 -Effizienz zu erzielen? Was sind die Gründe, falls ein Transfer der Maßnahmen nicht möglich ist?
- (vii) Welche maximale TiO_2 -Effizienzsteigerung lässt sich so im Dekorlaminat erzielen?

3.2. Strategie

Um die in 3.1 genannten Fragen zu beantworten, wurde folgende Strategie gewählt:

- (i) Erarbeitung der theoretischen Grundlagen der Lichtstreuung und des Deckvermögens pigmentierter Schichten und Identifikation der Einflussgrößen auf die TiO_2 -Effizienz
- (ii) Erarbeitung des Stand der Technik zu den Maßnahmen zur TiO_2 -Steigerung in anderen pigmentierten Schichten, insbesondere Lackschichten
- (iii) Analyse einer Lackschicht und einer Dekorlaminatschicht im Hinblick auf die zuvor identifizierten Einflussfaktoren auf die TiO_2 -Effizienz
- (iv) Transfer der Maßnahmen zur TiO_2 -Effizienzsteigerung in Lackschichten auf Dekorpapiere

Die im Einzelnen geplanten Schritte waren wie folgt:

- Theoretische Betrachtung und experimentelle Untersuchung der Systeme Lack und Dekorschicht und Aufzeigen der Unterschiede mit Fokus auf
 - den Rohstoffen, speziell dem TiO_2 -Pigment
 - dem Herstellungsprozess von Lack und Dekorpapier, speziell im Hinblick auf die TiO_2 -Effizienz
 - dem Fertigprodukt, speziell die Einbauweise des TiO_2 -Pigmentes in der fertigen Deckschicht
- Erarbeitung eines quantitativen Vergleiches der TiO_2 -Effizienz im Dekorlaminat und in einer Lackschicht zur Abschätzung des Potentials der TiO_2 -Effizienzsteigerung im Dekorlaminat
- Ableitung von Maßnahmen zur Steigerung der TiO_2 -Effizienz aus den gewonnenen Erkenntnissen
- Erarbeitung geeigneter Materialien und Methoden zum Übertrag der Maßnahmen aus dem Lackbereich auf Dekorpapier in grundlegenden experimentellen Untersuchungen
- Umsetzung der Maßnahmen zur Effizienzsteigerung im Dekorpapier durch Optimierung der Rohstoffe, der Herstellung und dem Aufbau des Produktes hinsichtlich der TiO_2 -Effizienz im Rahmen grundlegender Untersuchungen
- Quantifizierung des Einflusses der einzelnen Maßnahmen auf die TiO_2 -Effizienz im Dekorpapier
- Aufbau eines Grundverständnisses und Modellbildung, wie sich die einzelnen Maßnahmen im Dekorpapier auswirken
- Definition von Qualitätskriterien des Dekorpapieres, welche erfüllt werden müssen, und somit die Randbedingungen für die Optimierungsmaßnahmen darstellen
- Erzielung der maximalen TiO_2 -Effizienz mittels der dargestellten Maßnahmen innerhalb der Rahmenbedingung und Erarbeitung einer Handlungsempfehlung auf Basis der Erkenntnisse

3.2.1. Randbedingungen der Optimierung der TiO₂-Effizienz im Dekorpapier

Der Einsatz neuer Methoden oder Materialien bringt prinzipiell immer eine gewisse Änderung der Produkteigenschaften mit sich. Dennoch dürfen einige Eigenschaften des Dekorpapiers nicht zu stark verändert oder beeinträchtigt werden. Damit die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse für das Dekorpapier nutzbar sind, sollen hier die grundlegenden Randbedingungen festgelegt werden, welche aber bewusst weit gefasst werden.

Übergeordnetes Ziel ist es, mit einer geringeren TiO₂-Menge pro Quadratmeter die gleiche Opazität gemäß der definierten Messmethode zu erzielen. Die Opazität soll durch eine Verbesserung der Streueffizienz der TiO₂-Pigmente und nicht durch eine zusätzliche Absorption des Lichtes erzielt werden (Farbneutralität).

Das Dekorpapier muss neben der Opazität eine ausreichende Trocken- und besonders auch Nassfestigkeit aufweisen, um den Weiterverarbeitungsprozess zu überstehen. Außerdem muss die Imprägnierbarkeit des Papiers erhalten bleiben, das heißt es sollte innerhalb einer tragbaren Penetrationszeit eine ausreichende Menge Harz aufnehmen, um im Zuge der Verpressung eine geschlossene Laminatschicht zu bilden. Zudem darf die Aushärtung des Harzes nicht maßgeblich beeinträchtigt werden.

Blattbildnermuster sind aber besonders hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften wenig aussagekräftig, da hier keine Faserorientierung und nur eine geringe Papierverdichtung vorliegt.

Daher werden zur Überprüfung dieser Qualitätsmerkmale am Ende der Untersuchungen von einer ausgewählten Versuchs-Variante Muster auf der Versuchspapiermaschine erstellt und entsprechend ausgewertet. (s. Kap. 5.4.6.).

Insgesamt beziehen sich die Untersuchungen nur auf die Laborblattbildung am Rapid-Köthen Blattbildner. Hier sollen grundlegende Untersuchungen zur Streuung von TiO₂-Pigmenten in Dekorpapieren durchgeführt werden, welche eine Basis für weitere Entwicklungen zur Anwendung in der großtechnischen Dekorpapierherstellung bilden. Der Aufbau und die Funktionsweise einer Papiermaschine, insbesondere einer Dekorpapiermaschine, sind in der Literatur beschrieben und sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht dargestellt und untersucht werden.^{3, 4} Aus diesen Voraussetzungen ergibt sich auch, dass die Ergebnisse aus den folgenden Laboruntersuchungen nicht unmittelbar auf die industrielle Papierproduktion übertragbar sind. Dennoch ergeben sich grundlegende Erkenntnisse und Tendenzen im Hinblick auf die Dekorpapierherstellung, welche an den entsprechenden Stellen dahingehend diskutiert werden.

4. Theoretischer Teil

4.1. Chemische und physikalische Eigenschaften von Titandioxidpigmenten

Titandioxid tritt hauptsächlich in den drei Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit auf. Als Weißpigment in Dekorpapieren findet aber wegen des höheren Brechungsindex und der geringeren photochemischen Aktivität nur die thermodynamisch stabilste Modifikation Rutil Verwendung. Kristallographisch entspricht die Rutil-Struktur einer hexagonal dichtesten Kugelpackung der Sauerstoffionen, bei der die Hälfte aller Oktaederlücken mit Ti^{4+} -Ionen besetzt sind, sodass jedes Titan-Ion von einem verzerrten Oktaeder aus sechs Sauerstoffionen umgeben ist (s. Abb. 6).

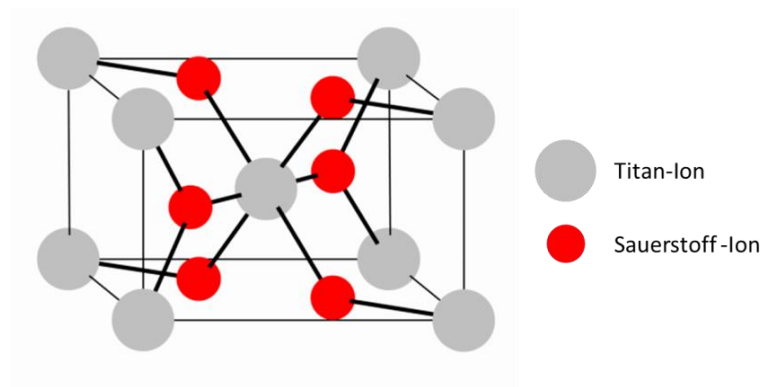


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von TiO_2 , die Ti^{4+} Ionen (grau) sind jeweils von sechs O^{2-} Ionen (rot) umgeben ⁸

Dem Titan- wie auch dem Sauerstoff-Ion fehlt an der Partikeloberfläche so jeweils ein Partner in ihrer Koordinations-Sphäre. In Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit oder in wässriger Lösung erfolgt daher eine dissoziative Adsorption von Wassermolekülen an den Ti-Ionen. Um in einen energetisch günstigeren Zustand mit einem besseren Ladungsausgleich zu gelangen, wird dann ein Proton auf ein benachbartes Sauerstoff-Ion übertragen und es entstehen OH-Gruppen an den Titan- und Sauerstoff-Ionen an der Oberfläche⁵, wie in Abbildung 7 dargestellt. In Abhängigkeit des pH-Wertes der Umgebung können diese OH-Gruppen protoniert oder deprotoniert werden.

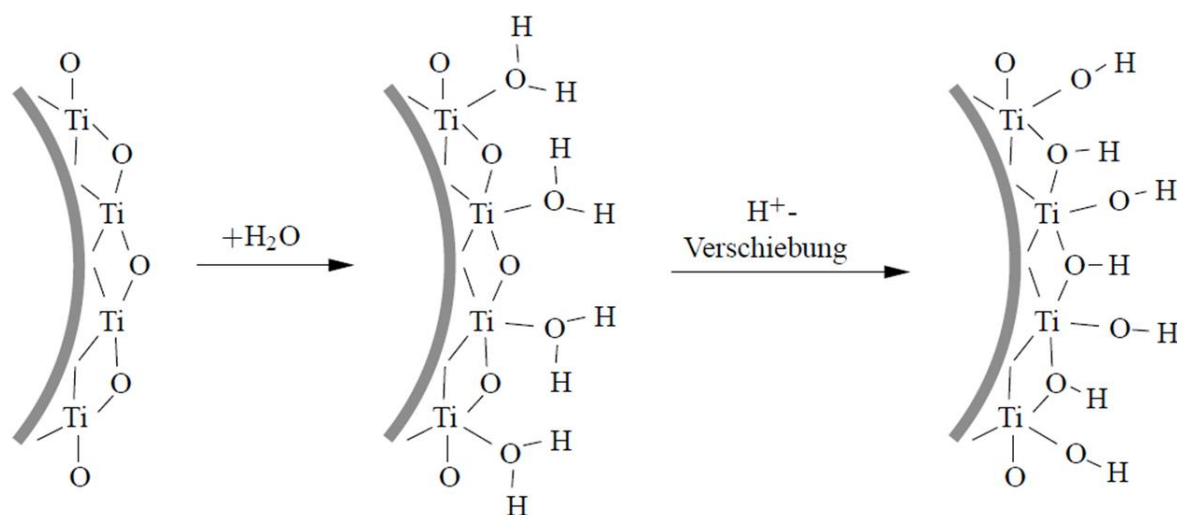


Abbildung 7: Reaktionsschema der Entstehung von Hydroxygruppen auf der Oberfläche von TiO_2 -Partikeln durch Wassermoleküle aus der Luftfeuchtigkeit ⁹

Der isoelektrische Punkt des reinen Titandioxids liegt zwischen pH-Wert 4,5 und 6,5 ¹⁰. Titandioxid-Pigmente sind aber bereits herstellungsbedingt je nach Verfahren mit Fremdatomen dotiert, sodass sich auf der Pigmentoberfläche auch Anteile anderer Oxide befinden, welche den isoelektrischen Punkt beeinflussen. Alle handelsüblichen TiO_2 -Pigmente für Dekorpapieranwendungen werden zusätzlich einer chemischen Nachbehandlung unterzogen. Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit und der Witterungsstabilität wird beispielsweise Al_2O_3 oder SiO_2 auf die Pigmentoberfläche aufgefällt. Die chemischen Eigenschaften des Pigmentes und insbesondere der isoelektrische Punkt können so, je nach Menge des aufgefällten Materials, durchaus stärker durch die chemische Nachbehandlung bestimmt werden, als durch das Pigment selbst. Daher müssen diese Charakteristika für jeden Pigmenttyp gesondert betrachtet werden. ^{10, 11}

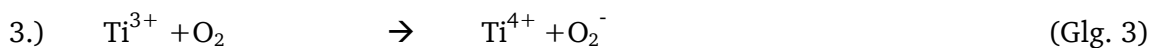
Auf Grund der hohen Polarisierbarkeit der Bindungselektronen des Sauerstoffes im Kristallgitter hat Titandioxid in der Rutil-Modifikation im Bereich des sichtbaren Lichtes von 400 bis 800 nm unter allen verfügbaren Weißpigmenten mit 2,75 den höchsten Brechungsindex. ^{10, 11} Insbesondere die Rutil-Modifikation weist genau genommen eine Doppelbrechung auf, dies ist aber für TiO_2 -Pigmente mit einer Teilchengröße im submikroskopischen Bereich wenig relevant (s. dazu auch Kap. 4.2)

TiO_2 ist darüber hinaus ein Halbleiter und hat in der Rutil-Modifikation eine Bandlücke von etwa 3,1 eV. Folglich kann das Material Licht einer Wellenlänge $< 400\text{nm}$ absorbieren, was dem unteren Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums entspricht. Durch Absorption der entsprechenden Energie wird ein Elektron ins Leitungsband angeregt und hinterlässt ein Loch im Valenzband. Das Elektron wie auch das Loch sind im Kristall frei beweglich. Das Loch ist so in der Lage, innerhalb des Valenzbandes an die Oberfläche des Kristalls zu wandern und dort eine Hydroxy-Gruppe zu einem Hydroxy-Radikal zu oxidieren. Das Elektron ist ebenfalls innerhalb des Leitungsbandes mobil und kann auf ein Ti^{4+} -Ion übertragen werden. ^{10, 12}

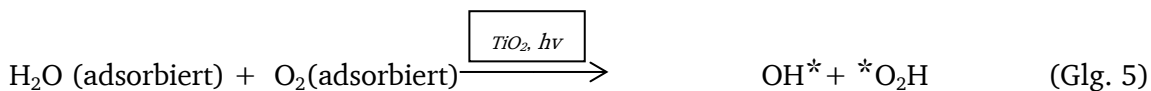


Das zusätzliche Elektron des Ti^{3+} liegt energetisch geringfügig unterhalb des Leitungsbandes, sodass die zur Anregung nötige Energie bereits deutlich im Bereich des sichtbaren Lichtspektrums liegt und das Material tiefviolett erscheint. Dieser Farbwechsel ist in Form einer Vergrauung des Dekorlaminates sichtbar.

In Anwesenheit von an der Pigmentoberfläche adsorbierten Luft- und Sauerstoffmolekülen ist diese Reaktion reversibel. Das überschüssige Elektron des Ti^{3+} kann auf ein an der Titandioxid-Oberfläche adsorbiertes Sauerstoffmolekül übertragen werden, sodass es wieder in Ti^{4+} übergeht. Das Sauerstoff-Radikal-Anion reagiert wiederum unter Regeneration der Hydroxygruppe und unter Bildung eines weiteren Radikals mit einem auf der Oberfläche adsorbierten Wassermolekül.



In Summe lässt sich damit folgende Gesamtreaktion festhalten:



Dieser photokatalytische Zyklus ist aber nur uneingeschränkt für reines, undotiertes und unbeschichtetes TiO_2 gültig.^{10, 12}

Im Dekorlaminat gelten diesbezüglich Einschränkungen: Durch die Imprägnierung und Verpressung wird Sauerstoff und Feuchtigkeit nahezu komplett aus dem System ausgeschlossen. Natürlich sind mikroskopische Lufteinschlüsse und eine gewisse Restfeuchtigkeit in den Zellulosefasern vorhanden. Ausschlaggebend für die Reversibilität der Vergrauungsreaktion ist aber die Verfügbarkeit der Atmosphärien an der Pigment-Oberfläche. Nur wenn H_2O und O_2 an der TiO_2 Oberfläche adsorbiert sind, kann ein Elektronentransfer erfolgen. Die Reaktionsfolge wird daher nach Punkt 2.) unterbrochen, die Vergrauung des Materials regeneriert sich hier nicht. Abbildung 8 zeigt beispielhaft die Vergrauung eines Dekorlaminates im Zuge eines Lichtechtheitstests.

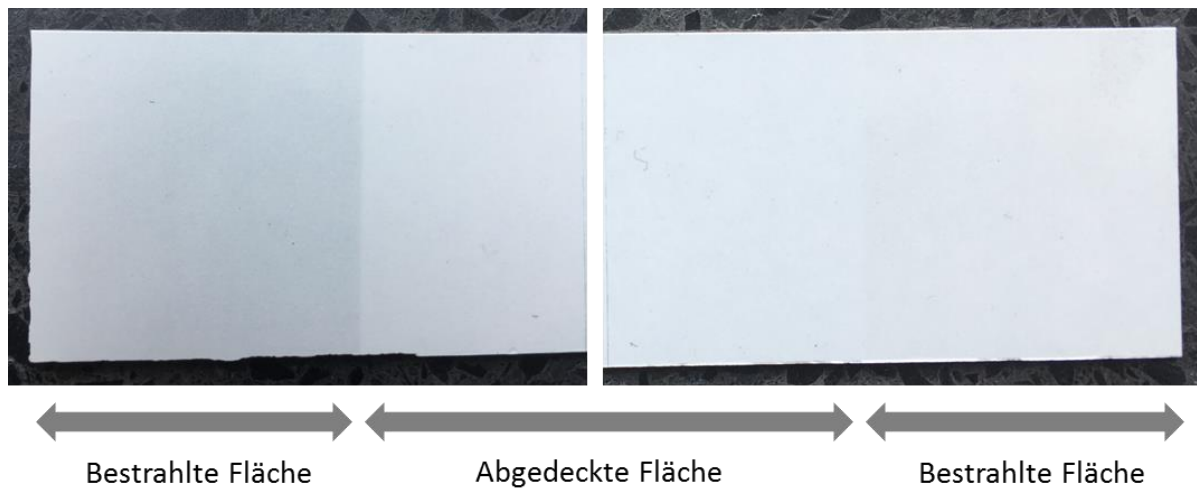


Abbildung 8: Beispiel zur Vergrauung eines Dekorlaminates. Rechts: Ungenügende Vergrauungsstabilität (deutlicher Farbunterschied zwischen bestrahlter und nicht bestrahlter Fläche), links: Ausreichende Vergrauungs-Stabilität (geringer Farbunterschied zwischen bestrahlter und nicht bestrahlter Fläche)

Eine effektive Verhinderung der Vergrauungsreaktion ist ein entscheidendes Qualitätskriterium für Dekorlaminat, um die Farbstabilität des Produktes über Jahre gewährleisten zu können. Daher werden die Pigmente derart vorbehandelt, dass die Vergrauungsreaktion chemisch weniger begünstigt ist. Mechanismen zur Erhöhung der Vergrauungsstabilität von TiO_2 sind beispielsweise eine Grundkörperstabilisierung durch Dotierung mit Aluminium- oder Zinkionen, die als Elektronenfänger die Reduzierung von Ti^{4+} zu Ti^{3+} unterbinden. Auch auf die Partikeloberfläche aufgefallene Redoxsysteme aus Nitrat oder Phosphat wirken als Elektronenfänger. Darüber hinaus kann eine isolierende Beschichtung aus amorphen Silica- oder Aluminiumverbindungen, die eine weit größere Bandlücke als TiO_2 aufweisen, auf die Pigmente aufgebracht werden. Da das Loch auf Grund der größeren Bandlücke nicht in das Valenzband des Isolatormaterials wechseln kann, gelangt es auch nicht mehr an die Oberfläche des Pigmentes, wo es mit den Hydroxygruppen reagieren könnte. Stattdessen verbleibt es im TiO_2 -Kristall. Dadurch erhöht sich die Rekombinationswahrscheinlichkeit des Loches mit einem der freien Elektronen. Und dies wiederum verringert die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Elektron Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduziert. Weiterhin können die OH-Gruppen an der Pigmentoberfläche bei hohen Temperaturen in Oxid umgewandelt werden. Auch dies verhindert die Weiterreaktion des Loches an der Oberfläche und begünstigt so die Rekombination von Elektron und Loch.¹⁰⁻¹⁴

Aus der chemischen Nachbehandlung zur Stabilisierung der Pigmente gegenüber der unerwünschten Vergrauungsreaktion ergibt sich, wie die folgenden Untersuchungen noch zeigen werden, ein entscheidender Nachteil hinsichtlich der Titandioxid-Effizienz (s. Kap. 5.1.1). Neben der beschriebenen Vergrauungsreaktion kommt es in Dekor- und Lackschichten bei dauerhafter Exposition zum Tageslicht zu einer irreversiblen Verfärbung durch Abbau organischer Bestandteile der Bindemittelmatrix durch die gleichzeitig entstehenden Radikale (siehe Glg. 5).¹⁴

4.2. Grundlagen der Lichtstreuung und Mie-Theorie

Allgemein versteht man unter Lichtstreuung eine Veränderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Lichtwelle durch Wechselwirkung der Welle mit den Atomen eines Mediums. Im Vakuum breitet sich Licht ungehindert mit der Lichtgeschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^8$ m/s aus. In einem Gas, einer Flüssigkeit oder einem Festkörper wechselwirkt die Lichtwelle mit den Atomen des Materials und bewegt sich somit deutlich langsamer fort. Die resultierende Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes c_{Medium} wird durch den Brechungsindex n charakterisiert, der angibt, um welchen Faktor sich die Geschwindigkeit des Lichtes im Vergleich zum Vakuum reduziert.¹⁵

$$n = \frac{c}{c_{medium}} \quad (\text{Glg. 6})$$

Die Geschwindigkeit der Lichtwelle ergibt sich aus der Wellenlänge λ und der Frequenz f

$$c = \lambda * f \quad \text{mit } f = \text{const.} \quad (\text{Glg. 7})$$

$$c_{Medium} = \lambda_{Medium} * f \quad (\text{Glg. 8})$$

Da die Frequenz f der Lichtwelle auch beim Passieren der Grenzfläche konstant bleibt, ändert sich mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit c_{Medium} auch die Wellenlänge λ_{Medium} des Lichtes. Mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Wellenlänge ändert sich auch die Ausbreitungsrichtung der Wellenlänge, die durch den Wellenvektor k definiert wird.¹⁵

$$|\vec{k}|_{Medium} = \frac{2\pi}{\lambda_{Medium}} \quad (\text{Glg. 9})$$

Tritt eine Lichtwelle also von einem Medium geringerer optischer Dichte in ein Medium hoher optischer Dichte über, erfährt sie an der Grenzfläche eine Geschwindigkeitsänderung und damit auch eine Richtungsänderung. Das Ausmaß der Ablenkung wird durch die Geschwindigkeitsänderung an der Grenzfläche bestimmt, welche sich aus der Differenz der Brechungsindizes beider Materialien ergibt. Für makroskopische Grenzflächen ist dies im Brechungsgesetz nach Snellius (Glg. 10) zusammengefasst, das die Brechungsindizes n_1 und n_2 mit dem Einfallswinkel α und dem Brechungswinkel β der Lichtwelle zur Grenzflächennormalen, welche in Abbildung 9 schematisch dargestellt sind, korreliert.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha} \quad (\text{Glg. 10})$$

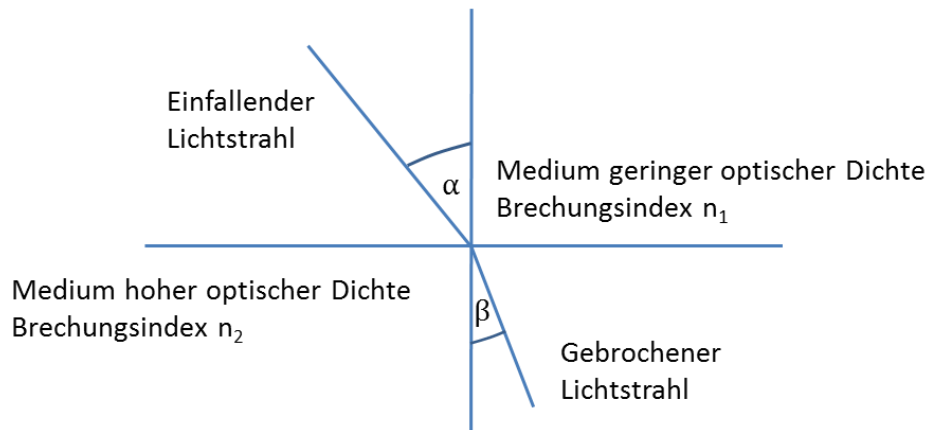


Abbildung 9: Schematische Darstellung zum Brechungsgesetz nach Snellius zur Illustration des Einfallwinkels α und des Brechungswinkels β an der Grenzfläche zwischen Medium 1 mit dem Brechungsindex n_1 und Medium 2 mit dem Brechungsindex n_2

Wie bereits zuvor erwähnt, ist Titandioxid in der Rutil- und Anatasmodifikation doppelbrechend. Das heißt, die Veränderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit einer elektromagnetischen Welle in diesem Medium ist zusätzlich von der Polarisationssebene der Lichtwelle abhängig. Da unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten zu einem unterschiedlichen Grad der Richtungsänderung führen, spaltet sich der einfallende Lichtstrahl in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl auf. Der ordentliche Strahl ist senkrecht zum Hauptschnitt, der Ebene aus optischer Achse und Einfallrichtung, polarisiert und folgt dem Snellius'schen Brechungsgesetz. Der außerordentliche Strahl ist in der Hauptschnittebene polarisiert und erfüllt nur in speziellen Fällen das Snellius-Gesetz. Entsprechend existieren für doppelbrechende Materialien auch verschiedene Brechungsindizes für den ordentlichen (n_o) und den außerordentlichen (n_{ao}) Anteil des einfallenden Lichtstrahls.^{10, 15}

Für Titandioxidpigmente mit einer Teilchengröße von $0,3\mu\text{m}$ ist die Strahlauftrennung durch die Doppelbrechung wegen der geringen Weglänge des Lichtes im Kristall nicht relevant. Der in der Literatur allgemein für Titandioxidpigmente beschriebene Brechungsindex n_{TiO_2} berechnet sich aber aus dem jeweiligen ordentlichen und außerordentlichen Anteil für eine definierte Wellenlänge nach der mittleren Index-Näherung (Glg. 11).

$$n_{\text{TiO}_2} = \frac{2 \cdot n_o + n_a}{3}. \quad (\text{Glg. 11})$$

Titandioxidpigmente in der Rutilmodifikation sind positiv einachsiger, das heißt der außerordentliche Brechungsindex ist größer als der ordentliche. Für eine Wellenlänge von 550nm ergibt sich so mit $n_o = 2,65$ und $n_{ao} = 2,95$ ein mittlerer Brechungsindex von $n_{\text{TiO}_2} = 2,75$.¹⁰

Bisher wurde nur die Wechselwirkung von Licht mit makroskopischen Objekten betrachtet. Die Wechselwirkung mikroskopischer Objekte mit Lichtwellen ist deutlich komplexer. Die Streuung von elektromagnetischen Wellen an sphärischen Objekten mikroskopischer Größenordnung wird allgemein durch die Mie-Theorie beschrieben. Für sehr große Objekte geht diese in die oben beschriebene geometrische Optik über.^{15, 16}

Trifft die elektromagnetische Welle auf ein Atom oder Molekül, wird in dessen Elektronenhülle eine Schwingung mit der Frequenz des einfallenden Lichtes angeregt. Das Streuzentrum entspricht nun einem elektrischen Dipol, der seinerseits elektromagnetische Wellen in kugelförmigen Wellenfronten mit der Frequenz der eigenen Schwingung emittiert. Für Partikel in Nanometerdimensionen, deren Durchmesser d sehr klein im Vergleich zur Wellenlänge λ des gestreuten Lichtes ist, sind die Streuwellen kohärent und überlagern sich konstruktiv, wie in Abbildung 10 skizziert. In diesem Fall spricht man von der Rayleigh-Streuung. Das einfallende Licht wird ohne Vorzugsrichtung diffus in alle Raumrichtungen gestreut (s. Abb. 11), die Streuintensität I korreliert hier mit der sechsten Potenz des Durchmessers des Streuzentrums (s. Glg. 12).¹⁵⁻¹⁸

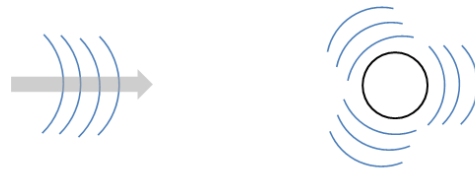
$$I \propto \frac{1}{\lambda^4} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{d}{2} \right)^6 \quad (\text{Glg. 12})^{15}$$

$$\text{mit } m = \frac{n}{n_0};$$

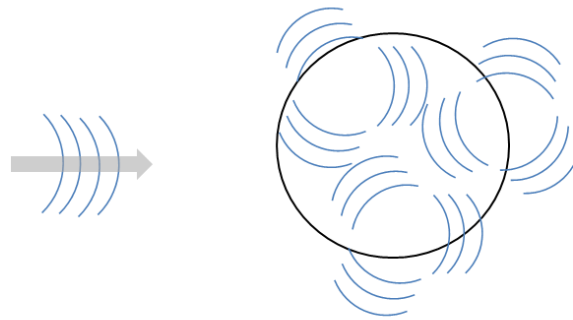
n : Brechungsindex des streuenden Teilchens

n_0 : Brechungsindex des umgebenden Mediums

Für Partikel mit einem Durchmesser d größer oder gleich der Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist diese Vereinfachung nicht mehr gültig und die Streuung lässt sich nur durch die komplexere Mie-Theorie beschreiben. Hierzu hat Gustav Mie die Maxwell-Gleichungen für die Streuung einer ebenen Welle an einem sphärischen Objekt gelöst. Die exakte Herleitung der Mie-Theorie ist in der Literatur hinreichend beschrieben¹⁸ und soll hier nicht näher erläutert werden. Vielmehr sollen die Ergebnisse der Mie-Theorie im Hinblick auf die Lichtstreuung von Pigmenten allgemein und Titandioxid im Besonderen beleuchtet werden.



Partikeldurchmesser \ll Lichtwellenlänge
Kohärente Überlagerung gestreuter Lichtwellen



Partikeldurchmesser \geq Lichtwellenlänge Inkohärente Überlagerung
gestreuter Lichtwellen

Abbildung 10: Schematische Darstellung der Überlagerung der gestreuten Wellenfronten an Partikeln mit einem Durchmesser $d \ll$ Lichtwellenlänge λ (oben) und Durchmesser $d \geq$ Lichtwellenlänge λ (unten)

Für Partikel mit einem Durchmesser in der Größenordnung der Lichtwellenlänge sind die gestreuten Lichtwellen nicht mehr kohärent. Wie in Abbildung 10 dargestellt, überlagern sich je nach Phase konstruktiv oder destruktiv, sodass eine komplexe Intensitätsverteilung resultiert, die abhängig von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes, der Partikelgröße, dem Brechungsindex und dem Beobachtungswinkel ist. In Abhängigkeit der Partikelgröße treten Resonanzen auf, die Streuung des Lichtes erfolgt nicht mehr diffus, sondern in einer asymmetrischen Verteilung. Der Anteil des rückgestreuten Lichtes liegt für ein Titandioxidpigment der Partikelgröße $0,3\mu\text{m}$ bei etwa 4%, hauptsächlich geschieht eine Ablenkung des Lichtes in Vorwärtsrichtung.¹⁷⁻¹⁹ Abbildung 11 zeigt die schematisch die resultierende Intensitätsverteilung der Mie-Streuung in im Vergleich zur Rayleigh-Streuung.

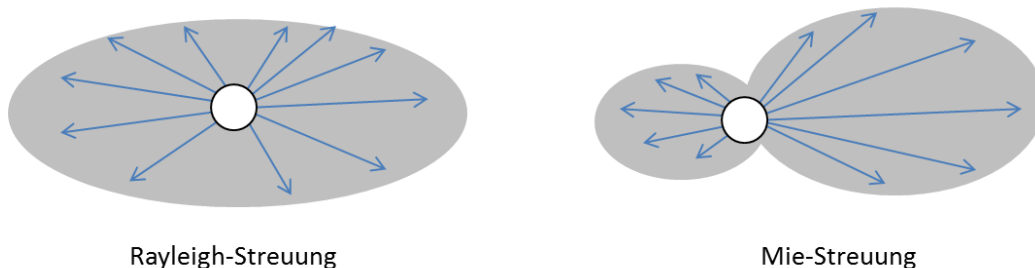


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Streulichtverteilung (grau) an einen Partikel (weiß). Rayleighstreuung (links) und Mie-Streuung (rechts)

Empirische Untersuchungen zur Streueffizienz von Partikeln in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers D , des Brechungsindex des Partikels n_1 und des umgebenden Mediums n_2 sowie der Wellenlänge λ liefern eine Korrelation für den Partikeldurchmesser D , bei dem die maximale Streueffizienz auftritt¹⁷:

$$D = \frac{2\lambda}{\pi(n_1 - n_2)} \quad (\text{Glg. 13})^{17}$$

Für Titandioxid ($n_1=2,75$) in Melaminharz ($n_2=1,65$) ergibt sich somit ein Partikeldurchmesser $D \approx 0,58\lambda$. Die maximale Streuintensität für das sichtbare Lichtspektrum ($\lambda=560\text{nm}$) ergibt sich so für Titandioxid für eine Partikelgröße von ca. $0,3\mu\text{m}$. Dies deckt sich etwa mit der Bedingung $D = \lambda/2$ zur Dipol-Resonanz, bei der alle Dipole im Pigment durch eine einzige Lichtwelle zur Schwingung angeregt werden können.¹⁵ Auch die Mie-Theorie liefert in diesem Partikelgrößenbereich, wie in Abbildung 11 im Mie-Plot dargestellt, ebenfalls eine maximale Streukoeffizienten.¹⁷ Die Berechnung des Streukoeffizienten basiert hier auf der Annahme ideal sphärischer Partikel mit einem Brechungsindex $n=2,7$ für eine feste Lichtwellenlänge von 560nm .

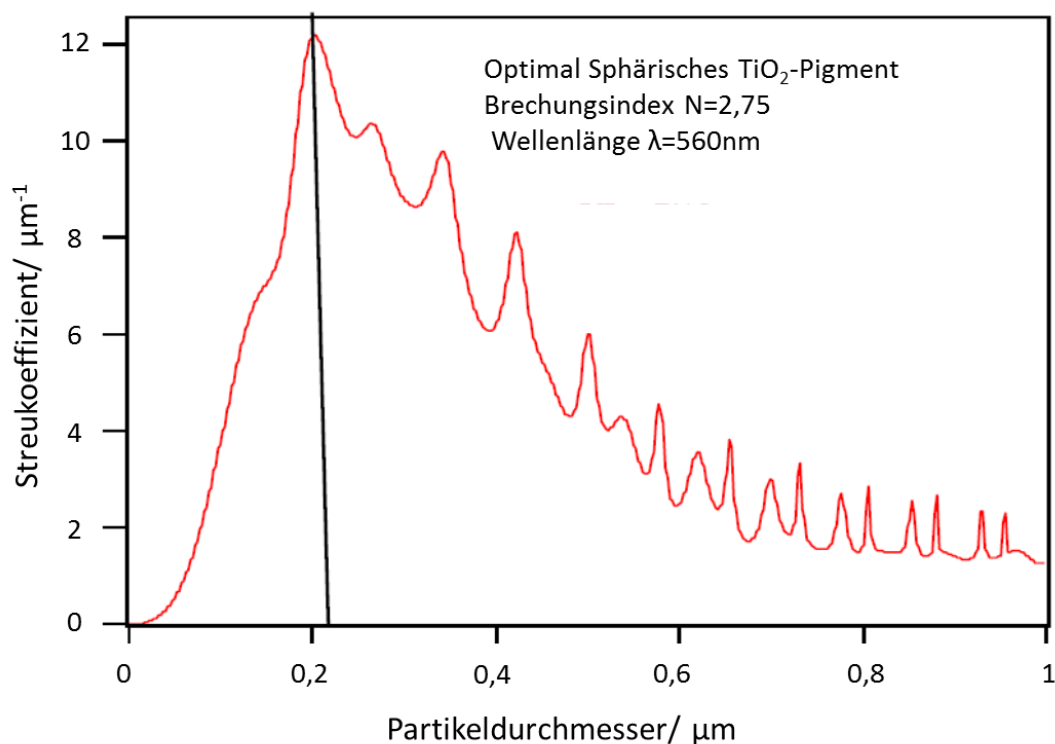


Abbildung 12: Modellierung des relativen Streukoeffizienten für ein sphärisches TiO_2 -Pigment in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers bei einer definierten Wellenlänge von 560nm ¹⁹

Bei der Auswahl der Primärpartikelgröße muss aber beachtet werden, dass die Streumaxima in Abhängigkeit vom Teilchendurchmesser auf Grund der optischen Dispersion für die einzelnen

Wellenlängen des sichtbaren Spektralbereiches leicht variieren. Für Titandioxid sind die jeweiligen Streuverläufe für rotes, grünes und blaues Licht in Abbildung 13 dargestellt. Zur Erzielung eines brillanten Weißtones muss sichergestellt werden, dass das die einzelnen Spektralfarben im gleichen Maße gestreut werden, andernfalls erhält man einen Farbshift in Richtung der komplementären Farbe des weniger stark gestreuten Lichtes. So haben besonders feine TiO_2 -Pigmente eher einen Blaustich und gröbere TiO_2 -Qualitäten einen gelblicheren Weißton.

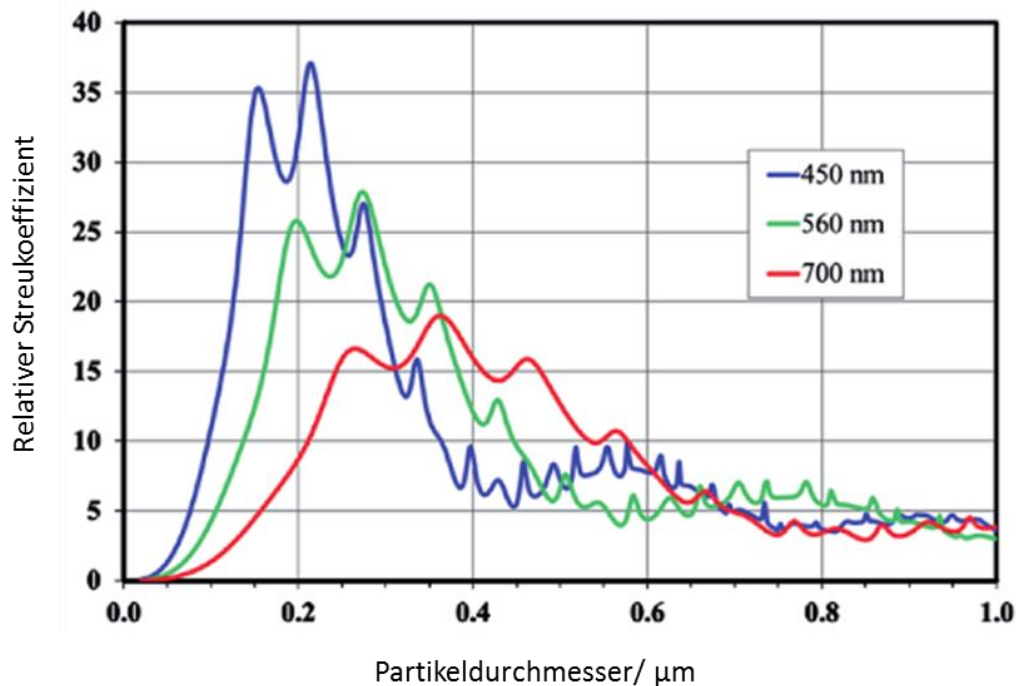


Abbildung 13: Relative Streuung von Lichtwellen unterschiedlicher Wellenlänge für Titandioxidpigmente der Rutil-Modifikation in Abhängigkeit des Teilchendurchmessers⁸

Neben der Ablenkung des Lichtes durch direkte Wechselwirkung der Lichtwelle mit dem Streuzentrum, kommt hier aber noch ein weiterer Effekt zum Tragen. Passiert eine Lichtwelle die Nähe eines Objektes, dessen Ausmaße in etwa der Wellenlänge des Lichtes entsprechen, wird es ebenfalls abgelenkt. Diese sogenannte Beugung beruht auf dem Huygen'schen Prinzip. Es besagt, dass jeder Punkt einer Wellenfront seinerseits einen Ausgangspunkt einer weiteren Wellenfront, der Elementarwelle, darstellt. Kann sich das Licht ungehindert ausbreiten, führt dies zunächst zu keinerlei Effekten. Trifft das Licht aber auf ein Hindernis in der Größenordnung der eigenen Wellenlänge, ergeben sich hieraus Effekte, die mit der klassischen Optik nicht erklärbar sind. Das Licht findet sich an Positionen hinter dem Hindernis wieder, an denen es eigentlich nicht sein könnte, wenn man von einer rein gradlinigen Ausbreitung der Welle ausgeht. Grund hierfür sind Überlagerungseffekte der Elementarwellen, welche in einer komplexen Intensitätsverteilung resultieren. Diese Intensitätsverteilung zeigt neben dem „logischen“ Hauptmaximum, welches sich durch den linearen

Fortgang der Welle erklären lässt, weitere „unlogische“ Nebenmaxima, die dem gradlinigen Fortgang der Welle widersprechen.^{15, 17}

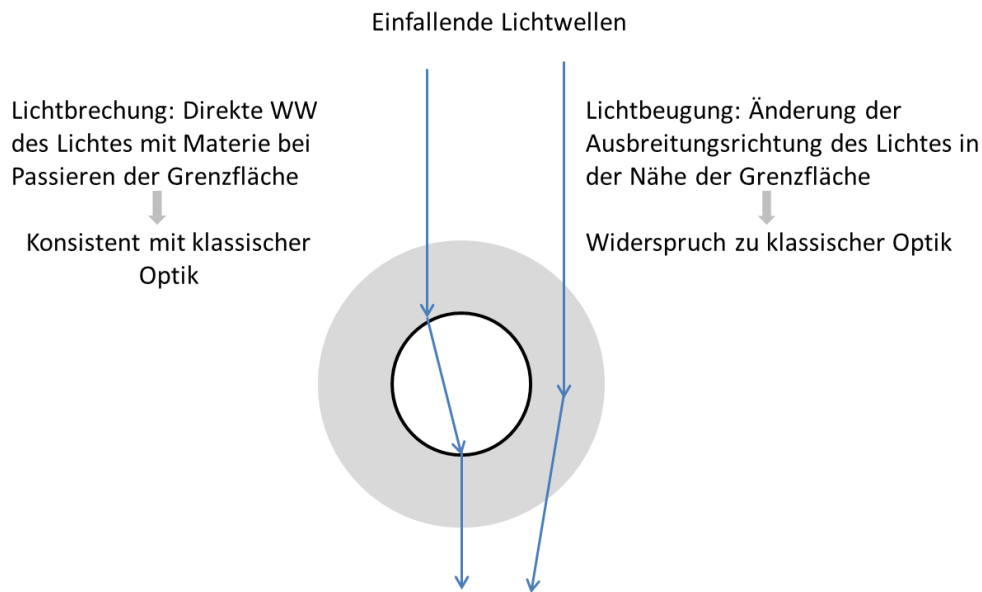


Abbildung 14: Beugung und Brechung an einem Pigmentteilchen

Dies bedeutet, dass der Wechselwirkungsradius eines TiO_2 -Pigmentteilchens nicht nur durch die Lichtbrechung des Pigmentes, sondern auch durch die Lichtbeugung in der Nähe der Pigmentoberfläche bestimmt wird. Das führt dazu, dass der Streuwirkungsquerschnitt eines Pigmentes größer ist als die eigentliche geometrische Querschnittsfläche des Pigmentteilchens, wie in Abbildung 14 schematisch dargestellt. Der Wirkungsquerschnitt C_{Streu} der Streuung wurde in den Berechnungen von Mie ebenfalls behandelt. C_{Streu} ist wiederum abhängig von der Partikelgröße, wobei das Verhältnis Q_{Streu} von der geometrischen Querschnittsfläche $C_{Geo} = \left(\frac{D}{2}\right)^2 \pi$ und dem Streuwirkungsquerschnitt C_{Streu} im Hinblick auf die Materialeffizienz besonders aussagekräftig ist.¹⁷

$$\Rightarrow Q_{Streu} = \frac{4C_{Streu}}{\pi D^2} \quad (\text{Glg. 14})$$

Der Verlauf von Q_{Streu} ist für ein sphärisches Titandioxidpigment mit dem Brechungsindex $n_{\text{TiO}_2}=2,75$ eingebettet in ein Medium mit dem Brechungsindex $n_{\text{Medium}}=1,5$ als Funktion des Partikeldurchmessers D in Abbildung 15 dargestellt.

Hier ist für ein Partikeldurchmesser $D=0,25\mu\text{m}$ ein Maximum erkennbar. Dies deckt sich mit den vorhergehenden Aussagen, dass bei diesem Partikeldurchmesser die maximale Streueffizienz zu erwarten ist. Der Streuwirkungsquerschnitt ist hier etwa um den Faktor vier größer als der

geometrische Querschnitt des Partikels. Der Wechselwirkungsradius eines TiO_2 -Pigmentteilchens mit dem Durchmesser $0,3\mu\text{m}$ entspricht folglich etwa dem doppelten Teilchenradius.

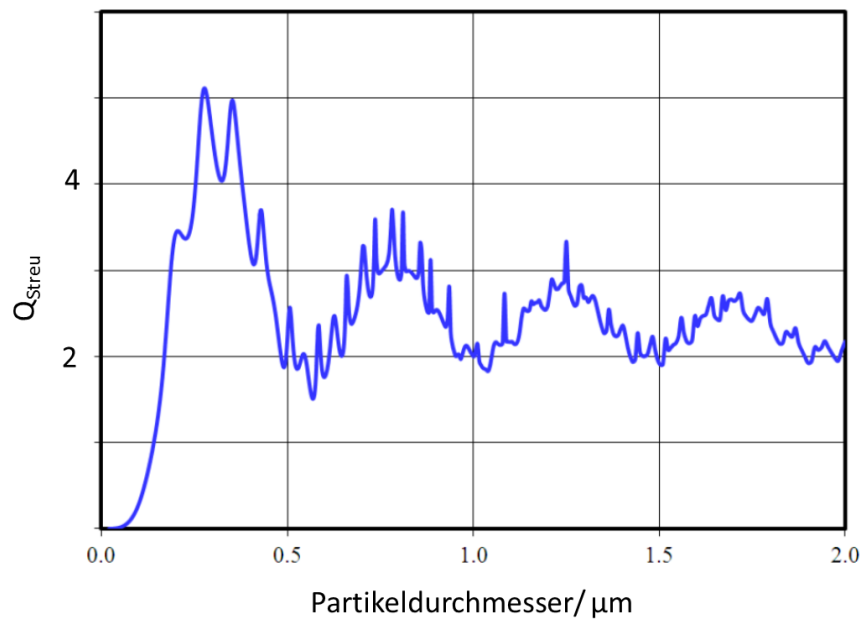


Abbildung 15: Modellierung des Verhältnisses Q_{Streu} von geometrischer Querschnittsfläche C_{Geo} und Streuwirkungsquerschnitt C_{Streu} für ein sphärisches TiO_2 -Partikel ¹⁹

Genaugenommen gilt die Mie-Theorie nur für optisch isotrope, kugelförmige Partikel. Reale TiO_2 -Pigmente erfüllen diese Voraussetzungen nicht, da die Partikelformen je nach Herstellungsprozess sehr unregelmäßig sind und das Material zudem optisch doppelbrechend ist. Um die Streuung von TiO_2 -Pigmenten exakter zu beschreiben, lassen sich verschiedene Simulationen nutzen, welche die beiden Aspekte mit berücksichtigen. Hier ergeben sich geringfügige Änderungen hinsichtlich der Geometrie des Streuwirkungsquerschnittes und der Richtungsverteilung des Streulichtes. Für die Diskussion der Bedingungen innerhalb einer pigmentierten Schicht im Hinblick auf die Streueffizienz der eingebauten Pigmente bieten die Aussagen der Mie-Theorie aber eine sehr gute Grundlage. Allerdings liefert die Mie-Theorie nur eine Beschreibung der Streuung eines einzelnen Pigmentteilchens. Innerhalb einer pigmentierten Schicht beeinflussen aber zusätzlich Aspekte wie Mehrfachstreuung und die Wechselwirkung benachbarter Pigmente bei Überlappung der Streuquerschnitte die Streueffizienz maßgeblich. Für begrenzte Partikelanzahlen lassen sich auch diese Mechanismen durch Simulationen beschreiben, eine praktisch nutzbare Möglichkeit zur Vorhersage der optischen Eigenschaften einer pigmentierten Schicht bieten sie jedoch nicht. ²⁰⁻²³ Hier haben sich in der Praxis phänomenologische Ansätze auf Basis von empirisch bestimmten Daten wie die Kubelka-Munk-Theorie etabliert, welche an späterer Stelle noch diskutiert werden.

4.3. Optische Eigenschaften pigmentierter Schichten

4.3.1. Mehrfachstreuung

Wie zuvor beschrieben, ist die Streuintensität maßgeblich vom Brechungsindexunterschied zwischen dem Streuzentrum und dem umgebenden Medium, sowie von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes und der Partikelgröße abhängig. Darüber hinaus ist die Verteilung der Pigmente in der Matrix entscheidend für eine volle Ausschöpfung des Streupotentials.¹⁵⁻²³

Eine mit TiO_2 pigmentierte Schicht erscheint dann als opaque, wenn das eingestrahlte Licht nicht den Untergrund erreicht, sondern durch Streuprozesse wieder aus der Schicht herausgelenkt wird. Da der Anteil der Rückwärtsstreuung bei einem einzelnen Streueignis eines TiO_2 -Teilchens relativ gering ist, ist eine Vielzahl von Streuprozessen innerhalb der Schicht notwendig, um die einfallende Lichtwelle wieder aus der Schicht heraus zu lenken (siehe Abb. 16). Somit ist zu Generierung einer optisch deckenden Schicht eine gewisse Verteilung der Pigmente senkrecht zur Schichtebene erforderlich, um ausreichend viele Streueignisse zu ermöglichen, bevor das einfallende Licht auf den Untergrund trifft.

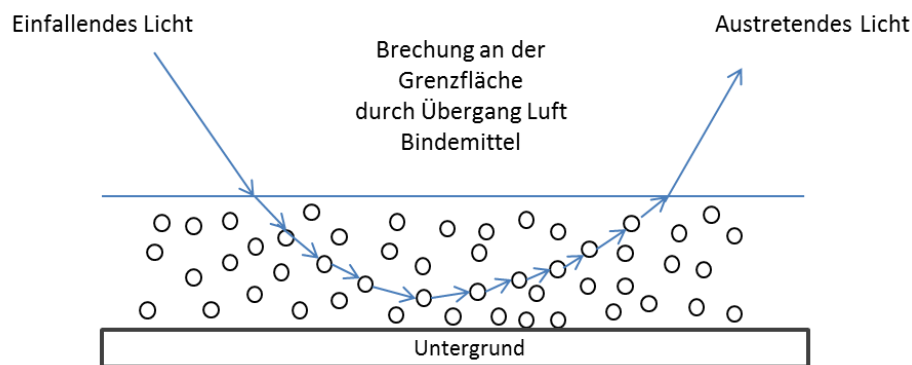


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Mehrfachstreuung innerhalb einer pigmentierten Schicht

4.3.2. Kubelka Munk Theorie

Die Mie-Theorie beschreibt, wie bereits erläutert, nur die Streuung eines einzelnen, absolut sphärischen Partikels mit konstantem Brechungsindex. Für kleine Partikel-Arrangements lässt sich auch die Mehrfachstreuung innerhalb gewisser Grenzen simulieren. Man geht hier aber von einer absolut gleichmäßigen Verteilung monodisperser Partikel über das zur Verfügung stehende Volumen aus.^{24, 25}

Für reale, pigmentierte Schichten sind die oben beschriebenen Prozesse auf mehreren Gründen nicht mehr hinreichend mathematisch beschreibbar.

- TiO_2 -Pigmente nicht optimal sphärisch
- TiO_2 -Pigmente sind nicht einkristallin und somit nicht optisch isotrop
- TiO_2 -Pigmente liegen in einer gewissen Teilchengrößenverteilung vor
- Die Verteilung der Pigmente innerhalb der Schicht ist oft nicht absolut gleichmäßig

Daher hat sich insbesondere für Lacke und Dispersionsfarben die Kubelka-Munk-Theorie zur Vorhersage der optischen Eigenschaften bei Variation der Schichtdicke oder der Pigmentmenge etabliert. Unter Annahme verschiedener Vereinfachungen werden hier die Strahlungsströme durch die Schicht für eine senkrechte Beleuchtung der Schicht mittels einer monochromatischen Lichtquelle bilanziert. Es wird angenommen, dass der Strahlungsstrom bei Passierung der Schicht nur durch die Absorption der Buntpigmente und durch die Streuung der Weißpigmente reduziert wird.

Beschreibt man die relative Abnahme der Strahlungsdichte durch diese beiden Prozesse für ein Schichtelement, erhält man zwei Differentialgleichungen für den spektralen Streukoeffizienten S und den spektralen Absorptionskoeffizienten K . Die Lösung der Differenzialgleichung liefert die Kubelka-Munk-Funktion, welche die empirisch bestimmbaren Grenzwerte für die Remission R_∞ einer unendlich dicken Schicht mit dem Verhältnis von K/S korreliert.²⁶⁻²⁸

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (\text{Glg. 15})$$

Das Verhältnis von K und S beschreibt den Farbeindruck einer pigmentierten Schicht. Über Remissionsmessungen lässt sich hier so für beliebige Schichten eine Aussage zum Verhältnis von Absorption und Streuung generieren. Der Anwendungsbereich für die Kubelka-Munk-Theorie liegt somit hauptsächlich im Bereich farbiger Beschichtungen. Eine direkte Aussage zur Deckkraft einer Schicht als Funktion der Pigmentmenge lässt sich aus dieser Beziehung nicht ableiten.²⁶⁻²⁸

4.3.3. Crowding

Wie zuvor bereits erläutert, ist die Streuquerschnittsfläche eines TiO_2 -Pigmentteilchens etwa doppelt so groß wie die geometrische Querschnittsfläche. Um das optimale Streupotential einer gegebenen Menge TiO_2 -Pigment auszuschöpfen, müssen die Pigmente derart in einer Matrix verteilt werden, dass sich die Streuquerschnittsflächen benachbarter Teilchen nicht überlappen. Wie in Abbildung 17 schematisch dargestellt, ist dies nur bei einer sehr geringen Partikelkonzentration gegeben. Dargestellt sind hier die TiO_2 -Pigmente in Weiß mit ihrem jeweiligen Streuwirkungsquerschnitt in grau. Bereits eine geringe Erhöhung der Partikelanzahl pro Volumeneinheit bedingt einen vergleichsweise starken Überlapp der Streuquerschnitte. Die Bedingung zur Ausschöpfung des maximalen Streupotentials ist dann gegeben, wenn sich um ein Primärteilchen des geometrischen Durchmessers von $0,3\mu\text{m}$ innerhalb eines konzentrischen Kugelvolumens mit einem Durchmesser von mindestens $0,6\mu\text{m}$ kein weiteres Pigmentteilchen befindet. Betrachtet man die Volumina der Kugeln, muss jedem Primärteilchen das 8-fache Volumen des Eigenvolumens zur Verfügung stehen.

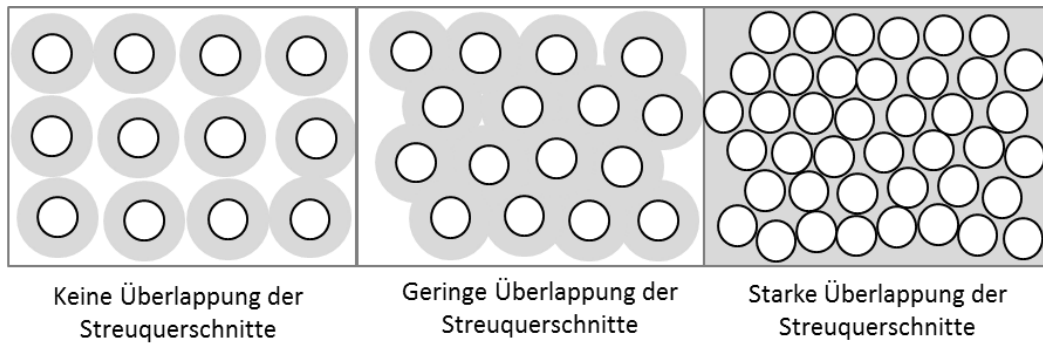


Abbildung 17: Schematische Darstellung zur Überlappung der Streuquerschnitte (hellgrau) bei Annäherung der TiO₂-Pigmente (Weiß) durch Erhöhung der Pigmentvolumenkonzentration

Das Verhältnis vom Pigmentvolumen V_{Pigment} zum Gesamtschichtvolumen wird für Farben und Lacke allgemein mit der Pigmentvolumenkonzentration (PVK) beschrieben.²⁹

$$PVK = \frac{V_{\text{Pigment}}}{V_{\text{Pigment}} + V_{\text{Bindemittel}}} \quad (\text{Glg. 16})$$

Die Bedingung zur optimalen Abstandshaltung (s. o.) ist so bei einer PVK von 12,5% gegeben. Diese Näherung betrachtet aber nicht das gesamte Wellenlängenspektrum des sichtbaren Lichtes und die jeweiligen Streumaxima in Abhängigkeit des Partikelradius für jede einzelne Wellenlänge. Außerdem geht sie von einer definierten Größe und Begrenzung des Streuradius aus. In der Realität fällt das Streupotential innerhalb des Streuwirkungsradius langsam gegen Null, sodass sich eher eine undefinierte Streuwolke ergibt.

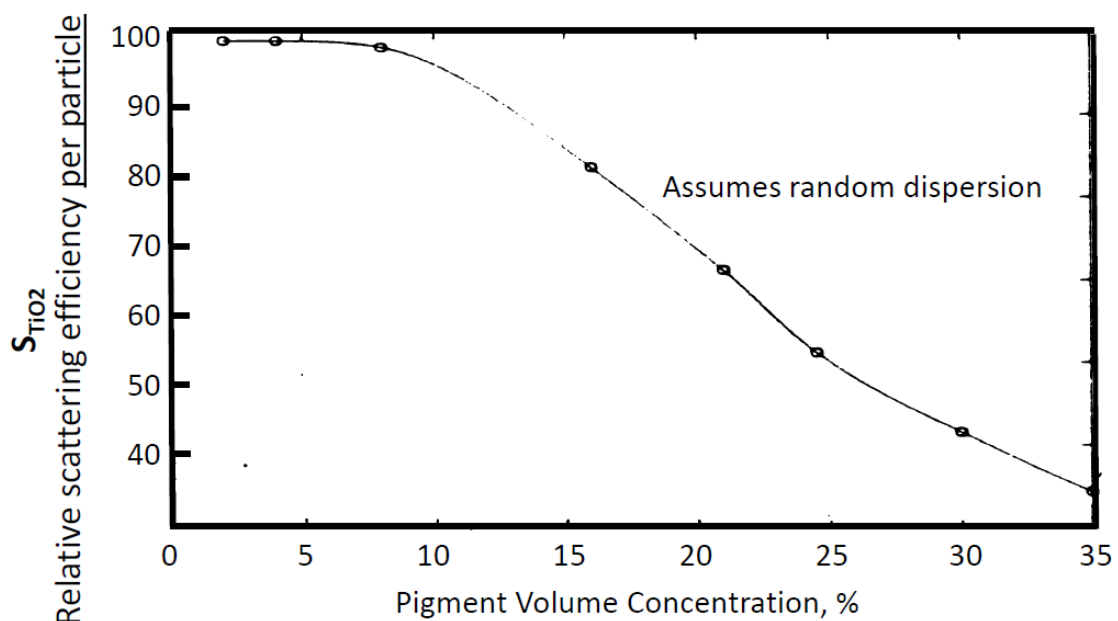


Abbildung 18: Relativer Streukoeffizient betrachtet für zwei benachbarte Teilchen als Funktion der PVK für eine gegebenen Schichtdicke unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Pigmente¹⁷

In der Literatur finden sich Simulationen, die diese Aspekte und auch die unregelmäßige Partikelform von TiO_2 Primärteilchen berücksichtigen. Hier wird ein Verlust des relativen Streukoeffizienten bereits ab einer PVK von etwa 8% voraussagt.^{17, 19, 24, 25} Ein entsprechender Verlauf der relativen Streueffizienz S_{TiO_2} als Funktion der PVK ist in Abbildung 18 dargestellt. S_{TiO_2} zeigt hier ein Maximum-Plateau bis zu einer PVK von etwa 8%. Da bereits eine geringe Erhöhung der Partikelkonzentration zu einer vergleichsweise großen Überlappung der Streuquerschnitte (Abb. 17) führt, nimmt S_{TiO_2} bei einer PVK $> 8\%$ nahezu linear ab. Bei weiterer Annäherung der Pigmente durch Erhöhung der PVK bis hin zu 35% sinkt der relative Streukoeffizient um über 50%. Hier wird der zusätzliche Streubeitrag durch Beugung kaum mehr genutzt. Es wird sogar beschrieben, dass Interferenzeffekte das Deckvermögen durch eine weitere Erhöhung der Packungsdichte sogar reduzieren können (vgl. auch Opazitätsverlauf als Funktion der PVK, Kap. 4,3.5.)¹⁰

4.3.4. Agglomeration

Die Begriffe Agglomeration und Crowding werden in der Literatur manchmal nicht ausreichend getrennt, obwohl sie sehr unterschiedliche Mechanismen beschreiben. Unter Crowding versteht man, wie zuvor beschrieben, einen Überlapp aller Streuquerschnitte bei gleichmäßiger Annäherung aller Pigmentteilchen innerhalb einer pigmentierten Schicht durch eine Erhöhung der PVK oder auch durch eine Reduzierung des Bindemittelvolumens im Zuge der Trocknung. Agglomerate sind meist ein Produkt unzureichender Dispergierung oder Stabilisierung der Pigmente (s. Kapitel 4.5.2).^{12, 17} Innerhalb der Agglomerate ist der Abstand der Pigmente minimal und der Überlapp der Streuquerschnitte maximal. Beide Ereignisse und der jeweilige Einfluss auf den Überlapp der Streuquerschnittsflächen sind in Abbildung 19 schematisch dargestellt.

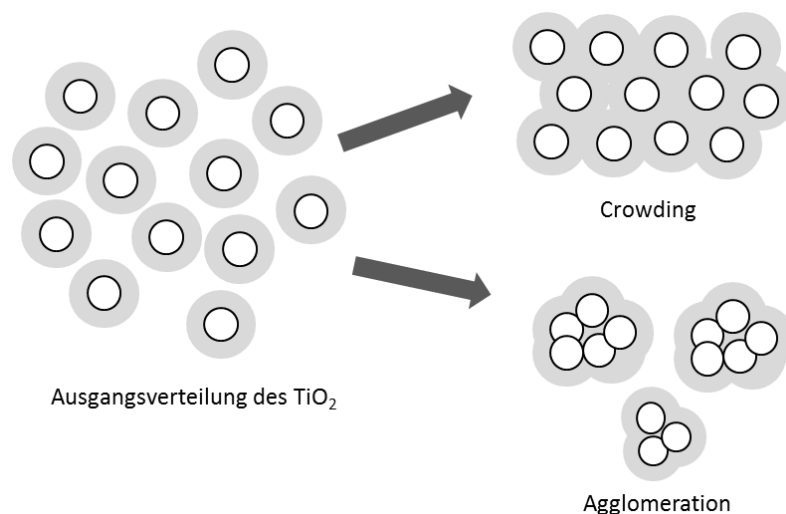


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Agglomeration im Vergleich zum Crowding der TiO_2 -Pigmente (weiß) und der entsprechende Überlapp der Streuquerschnitte (grau)

4.3.5. Opazitätsverlauf Titandioxid-gefüllter Schichten

In der Literatur finden sich für Lacke und Dispersionsfarben zahlreiche empirisch ermittelte Daten zum Opazitätsverlauf einer pigmentierten Schicht als Funktion der Pigmentvolumenkonzentration, die auch den Effekt des Crowdings sehr gut aufzeigen.

Ein solcher Verlauf ist in Abbildung 20 für eine Binderschicht mit gegebener Bindermenge und optimaler Vereinzelung der Pigmente schematisch dargestellt. Neben der PVK ist die Opazität einer pigmentierten Schicht weiterhin abhängig von dem verwendeten TiO_2 -Pigmenttyp, weiteren Füllstoffen, der Dispergierung und Stabilisierung der Pigmente und dem Bindermittel.

Der Verlauf der Opazität lässt sich in einen linear ansteigenden (I), einen abflachenden (II) und einem abfallenden Bereich (III) einteilen. Ab einer kritischen Pigment-Volumen-Konzentration liegt schließlich eine überkritische Formulierung vor, sodass das System in den Dry-Hiding-Bereich (IV) übergeht. Die entsprechende Verteilung der TiO_2 -Pigmente (weiß) und ihrer jeweiligen Streuwirkungsquerschnitte (grau) ist in Abbildung 21 dargestellt.

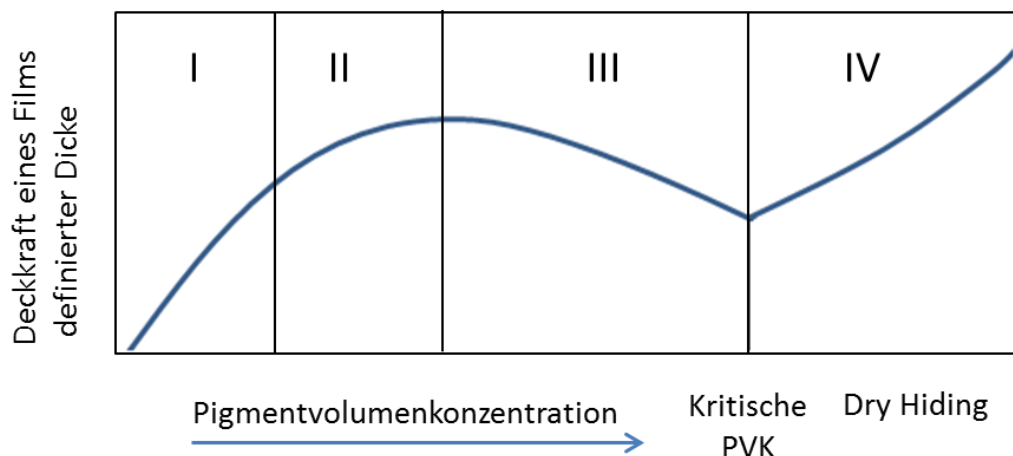


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Verlaufes des Deckvermögens einer pigmentierten Schicht gegebener Dicke mit steigender PVK^{10, 17}

Im linear ansteigenden Bereich sind auf Grund der geringen Pigment-Konzentration die Abstände zwischen den Pigmentteilchen ausreichend groß, sodass ihre Streuquerschnitte nicht überlappen und das volle Streupotential ausgeschöpft werden kann (siehe Abb. 21). Mit steigender Pigmentmenge steigt auch die Opazität konstant, da jedes Pigment den gleichen vollen Streubeitrag liefert.

Ab einer gewissen PVK reicht das Volumen der Bindemittelschicht nicht mehr aus, um den Mindestabstand der Pigmente von $2D$ zu garantieren. Die Streuquerschnitte der Pigmente beginnen zu überlappen (siehe Abb. 21), der Streubeitrag des zusätzlichen Pigmentes wird durch den Verlust des Streupotentials der bereits vorhandenen Pigmente durch zusätzlichen Überlapp der Streuquerschnitte relativiert. Der Opazitätsanstieg pro eingebautes Pigmentteilchen nimmt so ab, sodass die Kurve abflacht. Der Opazitätsgewinn durch weitere Pigmentzugabe wird mit steigender Pigmentmenge

immer geringer, da der Verlust an Streukraft durch Überlapp der Streuquerschnitte immer gravierender wird. Am Maximum ist der Opazitätsgewinn durch ein weiteres Pigmentteilchen genauso groß wie der Streuverlust durch den zusätzlichen Überlapp der Streuquerschnitte.

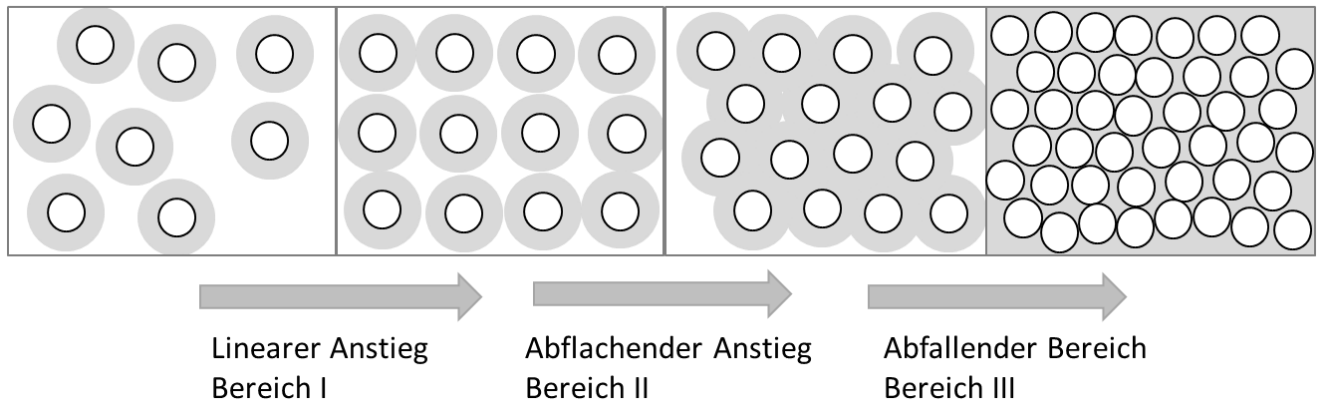


Abbildung 21: Schematische Darstellung zum Überlapp der Streuquerschnitte (grau) benachbarter TiO_2 -Pigmente (weiß) in einer pigmentierten Schicht definierter Dicke bei Anstieg des Pigmentgehaltes

Ab dieser PVK überwiegt der Verlust an Streupotential durch die weitere Pigmentmenge gegenüber dem Opazitätsgewinn durch zusätzliche Streuzentren. Dieser Bereich wird allgemein kontrovers diskutiert und in vielen Literaturquellen auch nur als ein Abflachen der Kurve dargestellt.^{10, 17}

Bei der kritischen Pigment-Volumen-Konzentration ist die Pigmentmenge schließlich so hoch, dass sie gerade noch vom Bindemittel vollständig benetzt werden kann. Die Opazität wird hier noch ausschließlich durch den Brechungsunterschied zwischen Pigment und Bindemittel bestimmt. Steigt die Pigmentmenge weiter an, genügt die Bindemittelmenge nicht mehr, um die Pigmente vollständig zu benetzen. Ab hier existieren zusätzlich Pigment-Luft Grenzflächen, welche maßgeblich zu Streuung beitragen (Dry-Hiding). Durch die hohe Brechungsindexdifferenz zwischen Luft und Pigment ist der Opazitätsgewinn pro zusätzliches Pigmentteilchen sehr hoch, die Opazität steigt stark an, da mit jedem zusätzlichen Pigment mehr Grenzflächen zur Luft entstehen.^{10, 17}

4.3.6. Einflussfaktoren auf die TiO₂-Effizienz

Aus den theoretischen Betrachtungen zur Mie-Streuung und zum Opazitätsverlauf pigmentierter Schichten lassen sich so folgende Einflussfaktoren auf die Titandioxid-Effizienz zusammenfassen:

- (i) Die optimale Streueffizienz eines Titandioxidpigmentes ergibt sich bei einer Partikelgröße von 0,25 bis 0,3 μm . Die Pigmentteilchen sollten monodispers mit einer schmalen Teilchengrößenverteilung vorliegen.
- (ii) Maßgeblich für die Streuung eines Pigmentteilchens ist weiterhin der Brechungsindexunterschied Δn an der Grenzfläche des Pigmentes zum umgebenden Medium. Das Δn sollte so groß wie möglich sein.
- (iii) Der größte Einflussfaktor ist die Verteilung der Pigmente innerhalb der Matrix. Da der Streuwirkungsquerschnitt größer ist als das geometrische Volumen der Teilchen, wird das maximale Streupotential nur ausgeschöpft, wenn die Streuquerschnitte der Partikel nicht überlappen. Die Pigmentteilchen müssen daher zum einen deagglomert („vereinzelt“) eingebaut werden und optimal 0,3 μm Abstand zu benachbarten Pigmentteilchen aufweisen. Bei einer gegebenen Schichtdicke ist dies unter Annahme einer absolut gleichmäßigen Verteilung bei einer PVK < 8% gewährleistet.

4.4. Stand der Technik: Steigerung der TiO₂-Effizienz in Lackschichten

Im den vorhergehenden Kapiteln sind die Einflussfaktoren auf die TiO₂-Effizienz in pigmentierten Schichten theoretisch erarbeitet worden. Maßgeblich für die Streueffizienz des Titandioxidpigmentes sind:

- (i) Der Brechungsindexunterschied zwischen Pigment und umgebendem Medium
- (ii) Die Teilchengröße des TiO₂-Pigmentes
- (iii) Die Verteilung der Pigmente in der Matrix

Für den Bereich der Farben und Lacke besteht bereits ein breites Wissen und ein großes Spektrum an Maßnahmen, wie sich die TiO₂-Effizienz durch Optimierung der obenstehenden Einflussfaktoren steigern lässt. Im Folgenden wird dieser Stand der Technik ausgearbeitet um daraus Maßnahmen zur Steigerung der TiO₂-Effizienz in Dekorpapieren abzuleiten. Dazu werden die Optimierungsmaßnahmen aus dem Lackbereich einzeln betrachtet und die Übertragbarkeit auf das System Dekorpapier diskutiert.

4.4.1. Brechungsindexunterschied zwischen Pigment und umgebendem Medium

Zunächst soll der Brechungsindexunterschied zwischen Pigment und umgebendem Medium für betrachtet werden. Wie die Gegenüberstellung der Brechungsindices kommerziell erhältlicher Füllstoffe für Farben-, Lacke und sonstige Beschichtungen in Tabelle 1 zeigt, verfügt TiO_2 in der Rutilmodifikation als Weißpigment mit Abstand über den höchsten Brechungsindex³⁰⁻³² und ist unter den klassischen Weißpigmenten diesbezüglich alternativlos. Weiterführende Untersuchungen zur Maximierung des Streuverhaltens der TiO_2 -Pigmente durch innovative Pigmentstrukturen wie TiO_2 -Hohkugelpigmente oder Core-Shell-Pigmente zielen auf eine Erhöhung des Brechungsindexunterschiedes an der TiO_2 -Oberfläche. Die Ansätze zeigen zum Teil ein Potential, sind aber derzeit noch im Forschungsstadium.³³

Kommerzielle Anwendung finden im Bereich Farben und Lacke hingegen bereits organische Hohlkugelpigmente auf Acrylatbasis, welche es ermöglichen, gezielt Lufteinschlüsse in die Bindemittelmatrix einzubinden, die auf Grund ihrer hohen Brechungsindexdifferenz zum Bindemittel ebenfalls vergleichsweise stark streuen. Dieser Ansatz wurde in vorbereitenden Arbeiten auch für Dekorpapier geprüft und zeigte eine sehr geringe Kompatibilität der Hohlkugelpigmente mit dem wasserbasierten Papierherstellungsprozess. Daher wird dieser Ansatz hier ebenfalls nicht weiter verfolgt (siehe auch Kapitel 5.3.1, Tab. 10).

Tabelle 1: Brechungsindizes der kommerziell erhältlichen Füllstoffe und Pigmente bei einer Wellenlänge von 550 nm^{31, 32}

Pigment	Summenformel	Brechungsindex (550nm)
Siliciumdioxid	SiO_2	1,48
Kalziumsulfat	CaSO_4	1,5
Kaolin	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_9$	1,56
Talkum	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	1,57
Aluminiumhydroxid	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1,58
Kalziumcarbonat	CaCO_3	1,59
Kalziniertes Kaolin	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1,62
Bariumsulfat	BaSO_4	1,64
Aluminiumoxid	Al_2O_3	1,76
Zinkoxid	ZnO	2 bis 2,1
Zinksulfid	ZnS	2,4
Titandioxid Rutil	TiO_2	2,70

Die Brechungsindizes der Hauptbestandteile des Dekorlaminates sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Brechungsindizes der einzelnen Bestandteile der Dekorschicht

Brechungsindex n (550nm)	
TiO ₂ -Rutil	2,75 ¹⁰
Zellstoff	1,55 ³⁴
Melamin-Formaldehydharz	1,68 ³⁵

Wie bereits zuvor beschrieben, wird die Luft im Verpressungsvorgang nahezu vollständig aus der Laminatschicht verdrängt. Daher liegen im Dekorlaminat nur die folgenden Brechungsindexunterschiede an den Grenzflächen vor (s. Tab. 3):

Tabelle 3: Brechungsindexunterschiede der Grenzflächen im Dekorlaminat

Grenzfläche	Δn
Zellstoff-Harz	0,13
Harz-TiO ₂	1,02
Zellstoff-TiO ₂	1,15

Die Betrachtung der Brechungsindizes lässt erkennen, dass die in Melaminharz eingebetteten Zellstofffasern nahezu transparent werden. Die Deckkraft des Dekorpapieres resultiert hier hauptsächlich aus dem Brechungsunterschied zwischen dem Weißpigment TiO₂ und der Harzmatrix. Man spricht an dieser Stelle von der sogenannten Nassopazität. Die Grenzfläche zwischen TiO₂ und Zellstofffaser spielt eine eher untergeordnete Rolle, da die eigentliche Kontaktfläche des Pigmentteilchens mit der Zellstofffaser sehr gering ist, wie Abbildung 22 schematisch zeigt. Die übrige Pigmentoberfläche wird durch das Harz bedeckt.

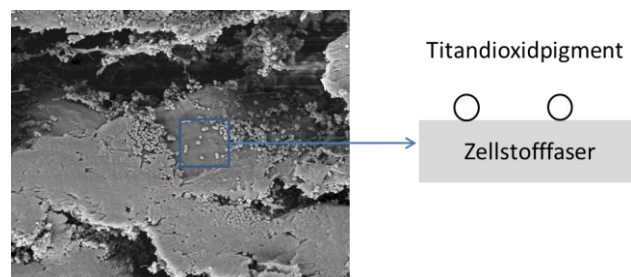


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Kontaktfläche zwischen Titandioxidpigment und Zellstofffaser

Die in Lacken und Farben eingesetzten Bindemittel haben zum Teil einen im Vergleich zu dem für Dekorlaminat genutzten Melaminharz einen etwas geringeren Brechungsindex (siehe Tabelle 4), sodass sich ein größerer Brechungsindexunterschied des TiO₂ zum umgebenden Medium ergibt. Der Brechungsindex eines Mediums beeinflusst aber nicht nur die Brechung des Lichtes beim Passieren einer Grenzfläche, sondern auch die Reflexion des Lichtes an der Grenzfläche. Je höher der

Brechungsindex des Bindemittels ist, desto höher ist der Anteil des reflektierten Lichtes, also der Glanzgrad der Schicht. Unter diesem Gesichtspunkt werden speziell für Hochglanz-Lackanwendungen Bindemittel mit einem vergleichsweise hohen Brechungsindex genutzt.

Tabelle 4: Brechungsindices typischer Lackbindemittel (Quellen)

Bindemittel	n (550nm)
Polyacrylat	1,48 ³⁶
Alkydharz	1,53-1,55 ³⁷
Epoxidharz	1,55-1,63 ³⁸

Zur Erhöhung der Streueffizienz wäre eine Vergrößerung des Δn denkbar, indem statt der üblicherweise verwendeten Harze ein Binder mit einem geringeren Brechungsindex verwendet wird. Dies liegt aber nicht in der Hand des Dekorpapierherstellers, sondern des Weiterverarbeiters, daher wird dieser Ansatz im Rahmen dieser Arbeit nicht bearbeitet.

4.4.2. Teilchengröße des TiO_2

Gemäß der Mie-Theorie zeigt TiO_2 ein Maximum der Streueffizienz bei einer Teilchengröße von etwa 0,25 bis 0,3 μm . Bei der Herstellung von TiO_2 -Typen für Farben und Lacke wird entsprechend diese Teilchengröße angestrebt um die optimale Ausgangssituation im Hinblick auf die Streueffizienz zu schaffen. Nach der Herstellung werden die Lackpigmente ausgiebig vermahlen um eventuell während der Trocknung entstandene Agglomerate wieder aufzubrechen. Vor der Einarbeitung in die Lackrezeptur werden die Pigmente zu einer Dispersion verarbeitet und nochmals mittels einer Kugelmühle dispergiert.

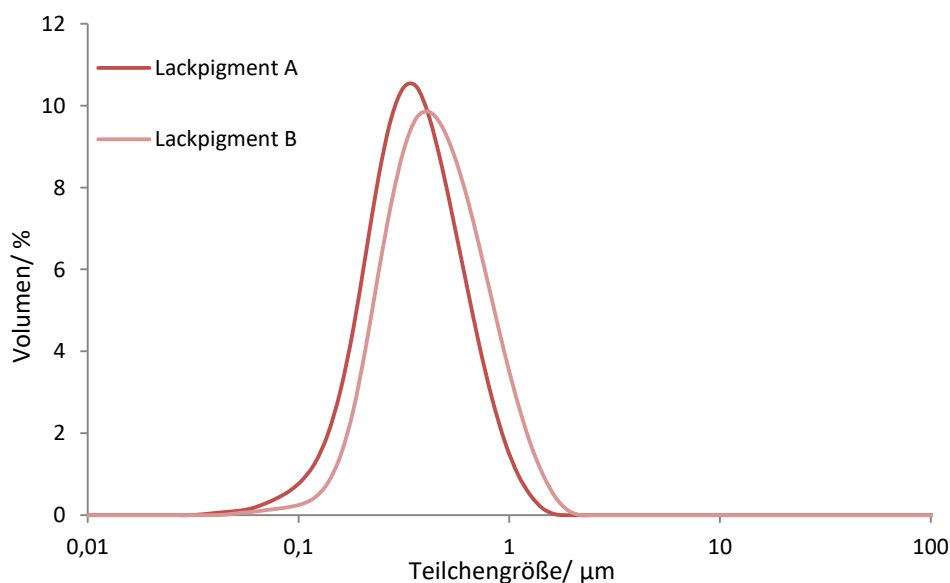


Abbildung 23: Teilchengrößenverteilungen verschiedener TiO_2 -Typen für die Lackherstellung. Die Teilchengröße wurde mittels des Mastersizers 2000 von Malvern anhand 40%iger Dispersionen in vollentsalztem Wasser bestimmt.

Abbildung 23 zeigt Teilchengrößenmessungen an Dispersionen von für Lackanwendungen üblicherweise eingesetzten TiO_2 -Pigmenten (Lackpigment A und B). Die Lackpigmente liefern eine mittlere Teilchengröße von etwa $0,35 \mu\text{m}$ und bilden so eine für die Streueffizienz günstige Ausgangssituation. Wie bereits zuvor erläutert, gelten für Dekorpigmente besonders hohe Anforderungen an die UV-Stabilität der Pigmente. Hier können nur entsprechend stabilisierte TiO_2 -Typen eingesetzt werden. Inwiefern sich diese hinsichtlich Ihrer Teilchengröße von den Lackpigmenten unterscheiden, wird zu Beginn der experimentellen Arbeiten überprüft.

4.4.3. Stabilisierung und Flockung der TiO_2 -Pigmente

Vergleicht man die Herstellung einer Lackschicht und eines Dekorpapieres, zeigt sich, welche Schritte jeweils kritisch im Hinblick auf die Verteilung der Pigmente im Endprodukt und somit auf TiO_2 -Effizienz sind. In Abbildung 24 sind die Herstellungsschritte einer Lackschicht und der jeweilige Einfluss auf die TiO_2 -Verteilung schematisch dargestellt.

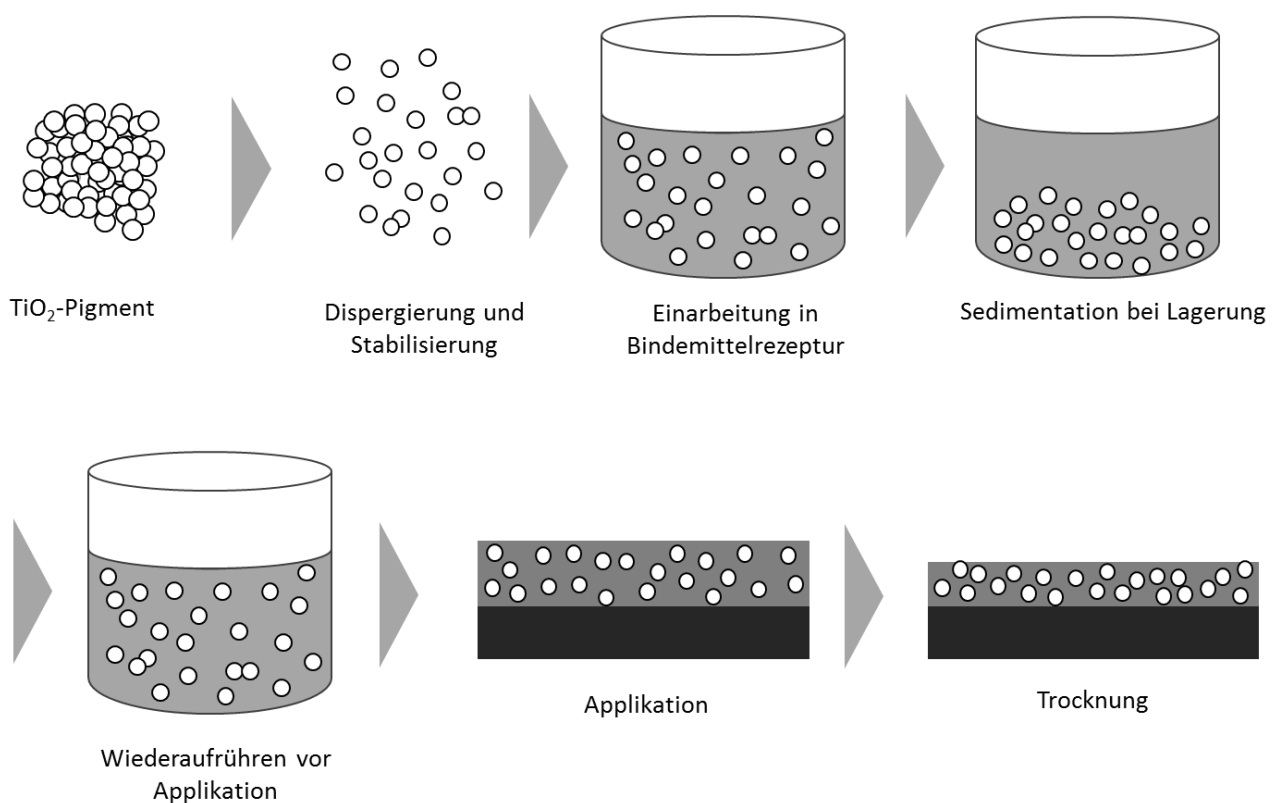


Abbildung 24: Schematische Darstellung der hinsichtlich der TiO_2 -Verteilung kritischen Schritte bei der Lackherstellung

Für die Herstellung einer Lackschicht sind folgende Schritte kritisch im Hinblick auf die TiO_2 -Effizienz:

- Ausgangsteilchengröße der Pigmente
- Dispergierung der Pigmente
- Stabilisierung gegenüber Agglomeration bei Einarbeitung in die Bindemittelrezeptur

- d) Stabilisierung gegenüber Agglomeration während der Standzeit/ leichte Aufrührbarkeit vor Applikation
- e) Stabilisierung/ mechanische Abstandshaltung der Pigmente während der Trocknung nach Applikation

Wie bereits beschrieben, liefern die meisten kommerziellen TiO_2 -Typen für Lackanwendungen, wie Lackpigment A, eine Teilchengrößenverteilung um $0,3\mu\text{m}$. Um die Teilchengrößenverteilung weiter zu optimieren, werden die Pigmentdispersionen in der Lackherstellung in der Regel ausgiebig dispergiert oder sogar vermahlen. Damit die Teilchengrößenverteilung der Pigmente bei der Lackherstellung, Applikation und Trocknung auch erhalten bleibt, werden die Pigmente während der Dispergierung durch entsprechende Additive stabilisiert. Eine ungleichmäßige Verteilung der Pigmente in der Lackschicht beeinflusst nicht nur die TiO_2 -Effizienz, sondern verändert außerdem auch den Farbeindruck und stört auf Grund der geringen Schichtdicke die Oberfläche der Lackschicht. Neben der Einstellung der Bindemittelrezeptur für Applikation und Topfzeit ist die Dispergierung und Stabilisierung der Pigmente daher die Kernkompetenz der Lackhersteller.

Üblich sind hier elektrostatische, sterische oder elektrosterische Stabilisatoren. Sie erzeugen bei Annäherung zweier Partikel repulsive Kräfte auf Basis eines elektrostatischen oder sterischen Abstoßungspotentials (s. a. Kapitel 4.5.2). So verhindern sie, dass sich die Partikeloberflächen so weit annähern, dass sich durch van der Waals Wechselwirkungen Agglomerate bilden können.

In der flüssigen Lackformulierung lassen sich die Pigmente dadurch effektiv stabilisieren und eine Agglomeration verhindern.⁴²

Für wasserbasierte Lacke hat sich besonders eine elektrostatische Stabilisierung bewährt, da die ionischen Ladungen auf der Partikeloberfläche eine entsprechende Ausrichtung der polaren Wassermoleküle bewirken und das elektrostatische Potential sehr weitreichend ist. Im Zuge der Trocknung des Lackfilms verdunstet das Wasser aber und die Polarität des Systems nimmt stark ab. Damit verliert das Additiv seine stabilisierende Wirkung, sodass eine Agglomeration nicht mehr effektiv unterbunden wird.⁴⁰

Eine sterische Stabilisierung wird durch die Anbringung einer Polymerschicht auf die Partikeloberfläche generiert. Diese Polymere bilden durch das Bindemittel ein gequollenes Netzwerk und halten so die Pigmentteilchen mechanisch auf Abstand. Die Wirkungsreichweite eines sterischen Stabilisators ist folglich auf die Ausdehnung der Polymerschicht begrenzt. Bei der Trocknung des Filmes zeigt er aber Vorteile, da er die Stabilisierung der Pigmente besser aufrechterhalten kann. Aber auch hier reduziert sich die stabilisierende Wirkung im Zuge der Trocknung, da sich das Polymernetzwerk zusammenzieht.³⁹⁻⁴²

Daher verlässt sich der Lackhersteller nicht nur auf die Stabilisierung der Pigmente, sondern bringt zusätzlich noch Abstandhalter in die Schicht ein (s. Kap. 4.4.4.)

Betrachtet man die einzelnen Schritte der Dekorpapierherstellung, sind dies die kritischen Schritte im Hinblick auf die TiO_2 -Verteilung (siehe Abb. 25):

- a) Ausgangsteilchengröße der Pigmente
- b) Dispergierung der Pigmente
- c) Stabilisierung gegenüber Agglomeration bei Einarbeitung in die Papierrezeptur
- d) Flockung und Filtration während der Blattbildung

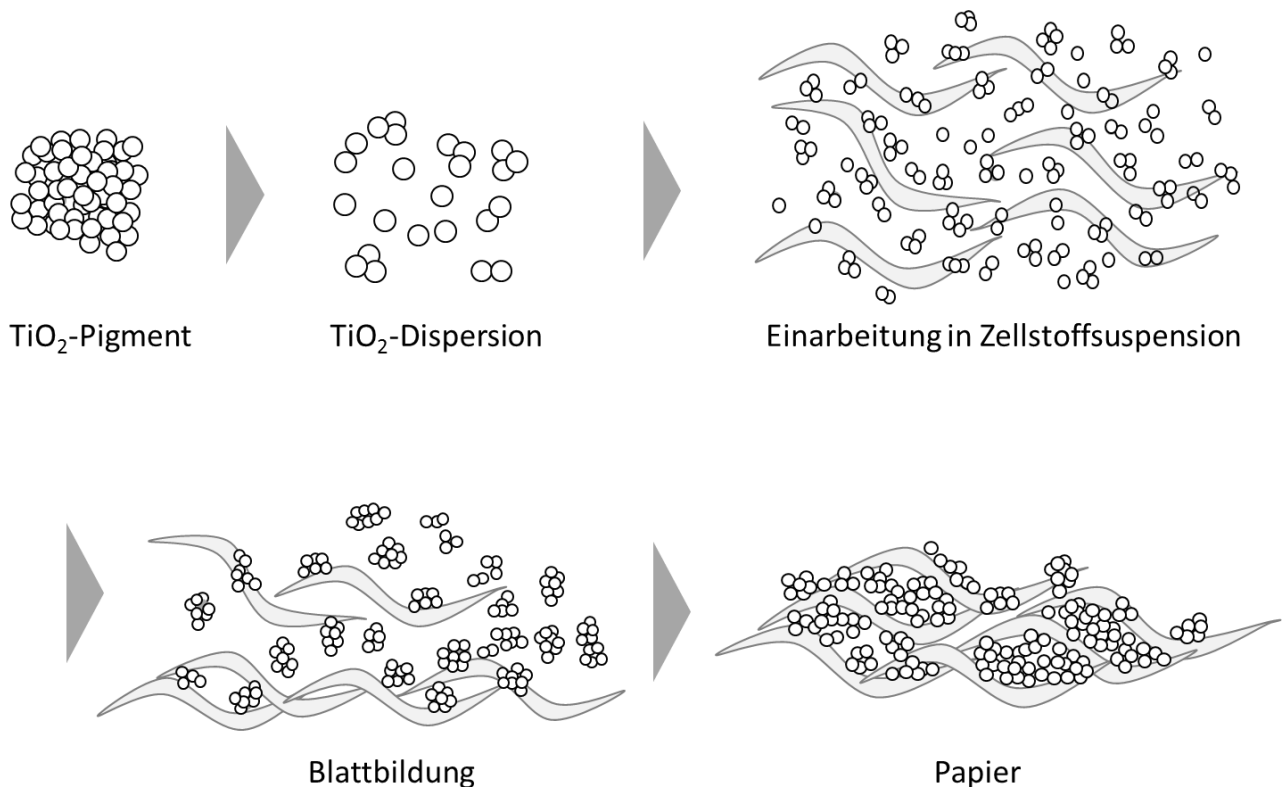


Abbildung 25: Schematische Darstellung der hinsichtlich der TiO_2 -Verteilung kritischen Schritte bei der Dekorpapierherstellung

Während bei der Lackherstellung alle Maßnahmen darauf zielen, eine Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente zu erzielen und aufrecht zu erhalten, erfordert die Papierherstellung eine Agglomeration der Pigmente, um sie im Faservlies zu retendieren. Die Blattbildung auf dem Sieb entspricht letztlich einem Filtrationsprozess, bei dem der Feststoff (Fasern und Pigmente) vom Prozesswasser getrennt wird. Um nicht mit der wässrigen Phase ausgespült zu werden, müssen die Pigmente zu einem gewissen Grad mit der Fasersuspension geflockt werden, was in der Regel durch Dosierung kationischer Flockungsmittel erzielt wird. Hier gilt es, eine Kompromisslösung aus minimaler Agglomeration und ausreichender Flockung zu finden. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher grundlegende Untersuchungen zur Stabilisierung und Flockung der TiO_2 -Pigmente durchgeführt werden. Ziel soll es sein, die Agglomeration durch geeignete Stabilisatoren und/ oder Flockungsmittel zu kontrollieren und nur so weit zuzulassen, wie die Retention es erfordert. Es wäre denkbar, bei der

Dekorpapierherstellung gänzlich auf eine Dispergierung zu verzichten, da die Pigmente während der Blattbildung ohnehin wieder agglomeriert werden. Die Agglomerate aus dem Pigmentpulver sind aber zum Teil so groß, sodass sie im Endprodukt als weiße Flecken erkennbar sind. Die Einwirkung gewisser Scherkräfte zur Dispergierung im Vorfeld oder während der Papierherstellung ist daher unbedingt notwendig.

4.4.4. Mechanische Abstandshaltung der Titandioxidpigmente

Neben einer ausreichenden Dispergierung und Stabilisierung der Pigmente werden in der Lackherstellung zusätzlich Füllstoffe eingesetzt, um die Pigmentteilchen in der Lackschicht insbesondere während der Trocknung nachhaltig auf Abstand zu halten (vgl. Kapitel 4.4.3).

Um eine mechanische Abstandshaltung der TiO_2 -Pigmente zu generieren, wird ein sogenannter „Extender“ eingebracht. Hierbei handelt es sich in der Regel um kostengünstige Füllstoffe, welche auf Grund ihres geringen Brechungsindex keinen wesentlichen Beitrag zur Lichtstreuung der pigmentierten Schicht liefern.

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass für eine optimale Abstandshaltung ein Extender eingesetzt werden sollte, der eine mit dem Pigment vergleichbare Partikelgröße und -form aufweist. Wie die schematische Darstellung der Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente durch Extender unterschiedlicher Größe in Abbildung 26 zeigt, lässt sich so der nötige Abstand zweier Pigmentteilchen von $0,3\mu\text{m}$ gewährleisten, ohne zu viel überflüssiges Füllstoffvolumen einzutragen. Ein zu großer Extender bildet im Film weiterhin große Hohlräume, in den TiO_2 -Pigmente Platz finden. Im ungünstigsten Fall vermindert ein Extender mit zu hoher Partikelgröße sogar die Streueffizienz des Titandioxids, da er durch seinen hohen Platzbedarf die PVK bei gleicher Filmdicke künstlich erhöht.

Simulationen zum optimalen Abstand als Funktion der Extendergröße führen zu dem Ergebnis, dass ein Extender bestenfalls sogar geringfügig kleiner als das auf Abstand zu haltende Pigment sein sollte.^{31, 43, 44} In der Praxis werden als Extender in Lacken und Farben hauptsächlich Calciumcarbonat, Bariumsulfat, gefällte Aluminiumsilikate und natürliche Schichtsilikate wie Talkum oder Kaolin eingesetzt. Gefällte Calciumcarbonat-Typen in der Calcit Modifikation sind in Teilchengrößen von $0,1\mu\text{m}$ bis zu mehreren Mikrometern erhältlich. Ihre rhomboedrische Partikelform ähnelt den im weitesten Sinne sphärischen Titandioxidpigmenten, sodass diese Carbonat-Typen die Anforderungen eines optimalen Extenders weitestgehend erfüllen. Die Schichtsilikate erfüllen keine der beiden Anforderungen, werden aber eingesetzt, da sie zusätzlich die rheologischen Eigenschaften der Lackrezeptur positiv beeinflussen.^{29, 31, 43, 44}

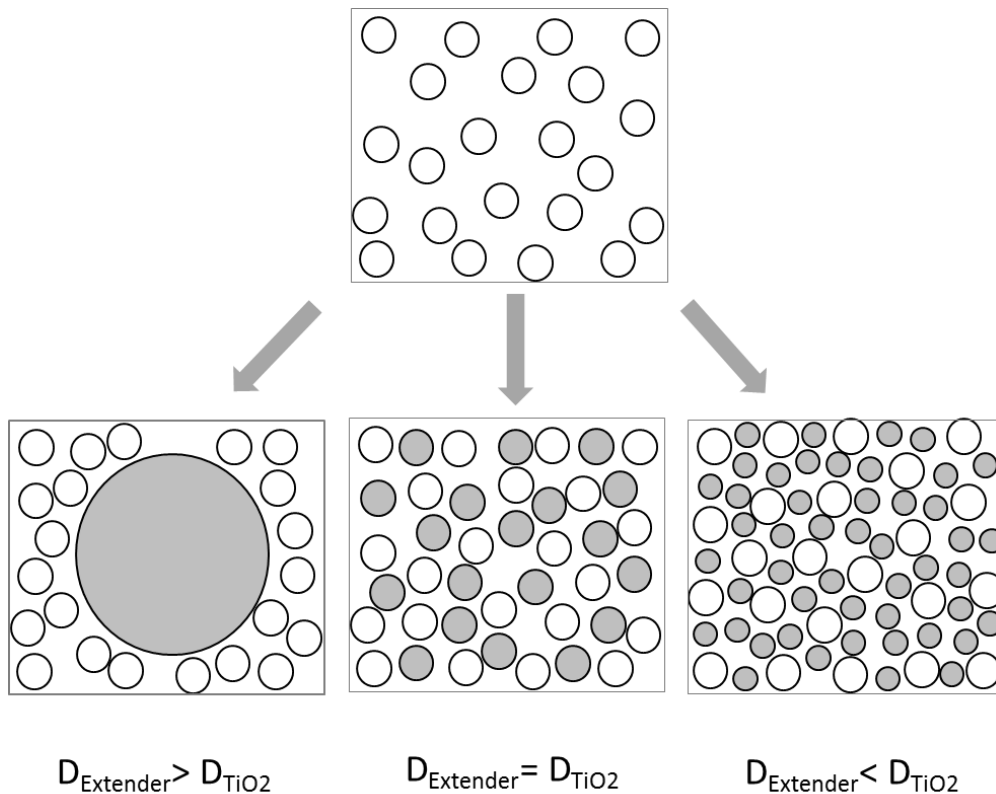


Abbildung 26: Schematische Darstellung der mechanischen Abstandshaltung der TiO_2 -Partikel (weiß) durch einen Extender (grau) mit unterschiedlichen Partikelgrößen im Vergleich zum TiO_2 -Pigment

Zur Übertragung dieses Ansatzes zur TiO_2 -Effizienzsteigerung auf Dekorpapiere werden zunächst die kommerziell erhältlichen Extendermaterialien auf ihre Wirkung als Abstandhalter und ihrer Kompatibilität hinsichtlich der Dekorpapierherstellung geprüft. Auf Basis dieser Daten soll eine optimale Modells substanz für weitere Versuche definiert werden.

Um das vollständige Streupotential des TiO_2 -Pigmentes auszuschöpfen, muss der Abstand benachbarter Pigmentteilchen in alle drei Raumrichtungen mindestens $0,3\mu\text{m}$ betragen. Jedes TiO_2 -Pigment sollte idealerweise von Extenderteilchen umgeben sein. Zur Abschätzung der notwendigen Extendermenge werden daher verschiedene Packungsmodelle betrachtet. Stellt man Titandioxid und Extender vereinfachend als gleich große Kugeln dar, sind mit den Volumenverhältnissen 1:1 und 1:2 (Titandioxid: Extender) die in Abbildung 27 dargestellten Packungen denkbar:

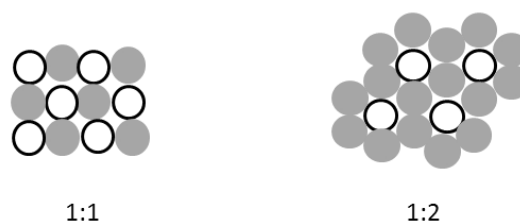


Abbildung 27: Schematische Darstellung der möglichen Vereinzelung eines Titandioxid-Pigmentes in Abhängigkeit des Volumenverhältnisses von Titandioxid (weiß) und Extender (grau)

Wie in der Graphik 27 vereinfachend zweidimensional dargestellt, lässt sich mit einem 1:1 Volumenverhältnis in Anlehnung an eine kubisch dichteste Kugelpackung in vertikaler und horizontaler Richtung eine alternierende Reihenfolge von TiO_2 und Extender einstellen. In diesen beiden Raumrichtungen wird der Mindestabstand zweier Titandioxid-Pigmente von $0,3\mu\text{m}$ durch jeweils ein Extenderteilchen gewährleistet. In diagonalen Richtung beträgt der Abstand zweier Titandioxid-Pigmente lediglich die Hälfte der geforderten $0,3\mu\text{m}$, was zu einem Überlapp der Streuquerschnitte führt.

Mit einem Volumenverhältnis von 1:2 kann jedes Titandioxid-Teilchen von Extenderteilchen umhüllt werden, sodass in alle Richtungen ein Abstand von mindestens $0,3\mu\text{m}$ sichergestellt ist. Daher wäre dieses Verhältnis bei sphärischen Partikeln der gleichen Partikelgröße der sinnvollste Ausgangspunkt für eine effektive Abstandshaltung.

Im Dekorpapier trägt aber auch das Fasernetzwerk zu einem gewissen Teil zur Abstandshaltung bei, darüber hinaus liegen Titandioxid wie auch Extender in Form einer gewissen Größenverteilung vor, sodass diese theoretisch „dichteste“ Packung sehr unwahrscheinlich ist. Da das Fassungsvermögen einer gegebenen Zellstoffmatrix gegenüber dem Füllstoff-Volumen limitiert ist, ist die Erzielung einer definierten Zielopazität von 90% bei einer für Dekorpapiere typischen Grammatur von 80 bis 100g/m^2 einem 1:2 Volumenverhältnis aber kaum realisierbar, da zu wenige TiO_2 -Pigmente eingebaut werden. Daher wird für erste Versuchsreihen zunächst ein 1:1 Volumenverhältnis eingestellt. Aus den Versuchsergebnissen wird die optimale Modellschubstanz für weitere Versuche festgelegt. Der Einfluss der Extendergröße und der Extendermenge, bzw. des Volumenverhältnisses wird im Weiteren gesondert hinsichtlich ihrer Effizienz geprüft.

4.5. Untersuchungsmethoden

4.5.1. Opazität und Farbe

Zur Bewertung der Streueffizienz der Papiermuster wird die Opazität an den entsprechenden Laminaten bestimmt. Die Opazität O ist ein Maß für das Abdeckvermögen der Muster gegenüber einem schwarzen Untergrund. Sie ergibt sich aus dem Quotienten des Reflexionsvermögens R und des Reflexionsvermögens eines unendlich dicken Blattstapels R_{∞} .

$$O = \frac{R}{R_{\infty}} \quad (\text{Glg. 17})$$

Gemessen wird die Reflexion eines Normlichtes unter einem definierten Winkel. Je höher die Opazität ist, desto mehr Licht wird durch die Dekorschicht reflektiert und desto weniger wird der Untergrund sichtbar. Um sicherzustellen, dass sich das gemessene Deckvermögen nur aus der Lichtstreuung der Pigmente ergibt und nicht durch zusätzliche Absorptionsanteile, kann zusätzlich die Farbe der Muster gemessen werden.

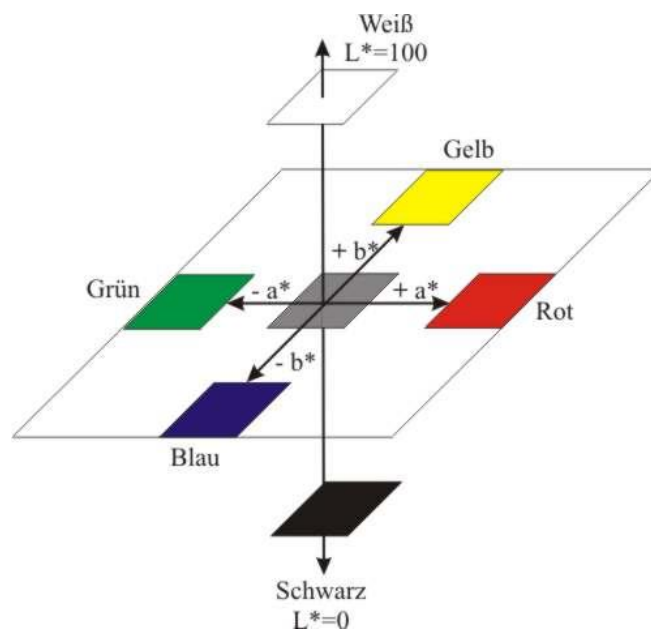


Abbildung 28: Schematische Darstellung Lab-Farbraum⁴²

Die Farbwerte Lab nach CIE (*Commission Internationale de l'Éclairage*, dt.: *Internationale Beleuchtungskommission*)⁴² ergeben sich ebenfalls durch Reflexionsmessungen. Mit Hilfe von Farbfiltern werden Reflexionsspektren bestimmter Wellenlängenbereiche bestimmt und in die entsprechenden Farbwerte umgerechnet. Im kartesisch aufgebauten Lab-Farbraum gibt L die Helligkeit wieder, a die Grün-Rot-Achse und b die Blau-Gelb-Achse (siehe Abb. 28).²⁶

4.5.2. Dispersionsherstellung und Stabilisierung

TiO₂-Pigmente liegen in Pulverform in der Regel in Agglomeraten vor, d.h. in ungeordneten Partikelansammlungen, welche durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Zur Herstellung einer homogenen TiO₂-Dispersion werden die Pigmente unter Scherung in die wässrige Phase eingearbeitet und ausgiebig dispergiert und/ oder vermahlen, sodass diese Agglomerate mechanisch zerteilt werden. Ohne die Einbringung zusätzlicher repulsiver Kräfte würden die Partikel in der Suspension aber auf Grund der weiterhin bestehenden Van-der-Waal-Anziehung wieder agglomerieren, sobald sie sich durch Scherung, Sedimentation oder die Brown'sche Molekularbewegung wieder weit genug angenähert haben. Daher erfolgt im Zuge der Dispergierung auch immer eine Stabilisierung der Dispersion.⁴⁶

Elektrostatische Stabilisierung

Die elektrostatische Stabilisierung basiert auf der Abstoßung der Partikel in der Dispersion durch die Aufbringung gleichnamiger Oberflächenladungen. Dies kann im Fall anorganischer Pigmente durch die Einstellung des pH-Wertes erfolgen, da sie in der Regel dissoziierbare Gruppen auf der Oberfläche tragen, welche je nach pH-Wert anionisch oder kationisch sind.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, über Adsorption eines Polyelektrolyten oder weiterer geladener Teilchen zusätzliche Ladungen auf die Partikeloberfläche aufzubringen.³⁹⁻⁴²

Sterische Stabilisierung

Die sterische Stabilisierung beruht auf der Adsorption ungeladener Polymere auf die Partikeloberfläche über pigmentaffine Gruppen. Die Polymerschicht bildet optimaler Weise ein quellbares Netzwerk, wenn die Wechselwirkung der Kettensegmente gegenüber dem Lösungsmittel größer ist als die Wechselwirkung der Kettensegmente untereinander. Bei Annäherung zweier Partikel durchdringen sich zunächst die Polymerketten auf der Partikeloberfläche. Dieses Durchdringen der Ketten führt zu einer erhöhten Polymerkonzentration an eben dieser Stelle, sodass ein osmotischer Druck entsteht. Dies gleicht das System dadurch aus, indem es Lösungsmittelmoleküle in diesen Bereich treibt und die Partikel so wieder voneinander separiert.⁴⁷

Elektrosterische Stabilisierung

Die elektrosterische Stabilisierung vereint beide Abstoßungsmechanismen. Hier handelt es sich um Polyelektrolyte, die auf Grund ihrer Kettenlänge auch sterische Anteile zur Stabilisierung beitragen.⁴¹

4.5.3. Zetapotentialmessung

Elektrophorese^{48, 49}

Das Potential an der Oberfläche anionisch oder kationisch geladener Teilchen ist das sogenannte Nernst-Potential. Die Potentialdifferenz gegenüber dem übrigen System wird durch Anlagerung von entgegengesetzt geladenen Ionen kompensiert, sodass geladene Partikel in einer wässrigen Suspension eine elektrische Doppelschicht ausbilden. Der schematische Aufbau der elektrischen Doppelschicht und die daraus resultierenden Potentialverläufe sind in Abbildung 29 dargestellt.

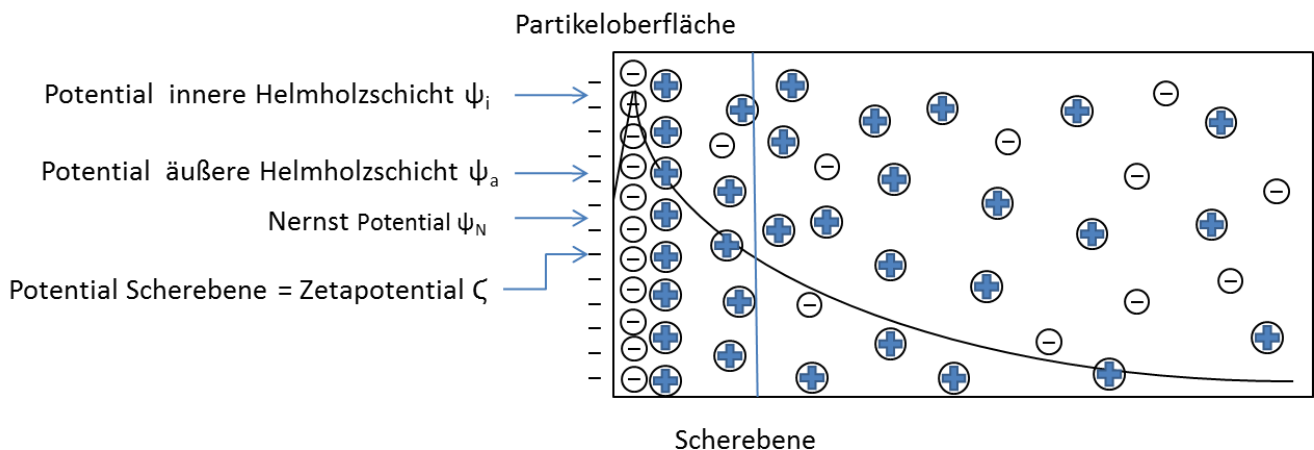


Abbildung 29: Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschicht auf einer anionischen Pigmentoberfläche und dem Potentialverlauf (schwarze Kurve) über die Schicht⁴⁸

TiO₂-Pigmente tragen in der üblichen Suspensionsherstellung im neutralen bis leicht alkalischen pH-Bereich eine anionische Oberflächenladung mit dem Oberflächenpotential der ψ_N (Nernstpotential). An der Grenzfläche zur Partikeloberfläche lagert sich auf Grund attraktiver van-der-Waals-Wechselwirkungen zunächst eine Schicht unhydratisierter, gleichnamiger Ionen an, die sogenannte innere Helmholtzschicht. Innerhalb dieser Schicht steigt das Potential linear an auf ψ_i . Auf der inneren Helmholtzschicht bildet sich eine Schicht fixierter, hydratisierter Kationen, die äußere Helmholtz-Schicht. Diese Schicht kompensiert die anionische Oberflächenladung teilweise, sodass das Potential abfällt. Wegen des hohen Raumbedarfes können aber nicht ausreichend kationische Ladungen adsorbiert werden, um die anionische Oberflächenladung komplett zu neutralisieren. An der Grenzfläche der äußeren Helmholtz-Schicht existiert also weiterhin ein elektrostatisches Potential auf ψ_a , auch Sternpotential genannt. Zur vollständigen Kompensation werden weitere hydratisierte, kationische Ladungen in der angrenzenden diffusen Schicht angelagert, welche aber auf Grund des hohen Abstandes zur Partikeloberfläche nicht fest fixiert sind. Mit zunehmendem Abstand zur Partikeloberfläche steigt auch vom osmotischen Druck getrieben die Anionen-Konzentration innerhalb der diffusen Schicht, bis die Konzentration von Anionen und Kationen schließlich wieder angeglichen ist und die diffuse Schicht endet. Innerhalb der diffusen Schicht fällt das elektrostatische Potential der

Partikeloberfläche so auf null. Die nicht fixierten Ionen innerhalb der diffusen Schicht können durch Scherung von der Partikeloberfläche abgetrennt werden. Hier setzt das Prinzip des Zetapotential-Messung an: Durch Anlegung eines elektrischen Feldes werden die geladenen Partikel zur entsprechenden Elektrode hin beschleunigt. Durch die Bewegung der Partikel durch das wässrige Medium werden die Ionen der diffusen Schicht abgeschert. Ist das elektrische Feld ausreichend stark und so die Geschwindigkeit der Partikel entsprechend ausreichend hoch, erfolgt die Abscherung nahezu vollständig. Der Potentialabfall innerhalb der verbliebenen Schicht ist vergleichsweise gering, sodass das Potential an der Scherebene, das sogenannte Zetapotential, dem Potential an der äußeren Helmholtzschicht (Sternpotential) gleich gesetzt werden kann. Die Zeta-Potentialmessung bestimmt folglich nicht das Oberflächenpotential der Partikel, sondern näherungsweise das Potential an der Helmholtz-Schicht. Da der Potentialverlauf innerhalb der Helmholtz-Schicht linear ist, ist das Zetapotential letztlich aber auch ein Maß für die Oberflächenladung des Partikels.

Voraussetzung für diese Näherung ist die Messung bei ausreichender Feldstärke, sodass auch nahezu die vollständige diffuse Schicht abgeschert wird, und die Messung in elektrolytarmer Lösung. Eine hohe Elektrolytkonzentration führt zu einer Kompression der diffusen Schicht, sodass der Potentialabfall innerhalb der verbliebenen Schicht sehr steil ist und das Potential an der Scherebene nicht mehr dem Sternpotential gleichgesetzt werden kann.

Strömungspotential⁵⁰

Die Bestimmung des Zetapotentials von Zellstoffproben oder hochkonzentrierten Füllstoffdispersionen erfolgt in der Regel über das Strömungspotential. Hier werden nicht die Feststoffe, sondern das Filtrat bewegt, um die diffuse Schicht abzuscheren. Dazu wird die Probe über einen Saugstutzen angesaugt und durch ein Sieb gepumpt. Das Sieb hält die Feststoffe zurück, sodass sich ein Pfropfen bildet, der für das Filtrat aber weiterhin durchlässig ist. Durch mehrfaches hin und her pumpen werden die nicht fixierten Ionen von der Feststoffoberfläche abgeschert und mit dem Filtrat weggetragen. Die so entstehende Potentialdifferenz zwischen Filtrat und Probe wird dann als Messwert ausgegeben.

4.5.4. Teilchengrößenmessung

Die Teilchengröße von Partikeln im Größenbereich von $0,1\mu\text{m}$ bis mehreren hundert μm lässt sich mittels Laserbeugung bestimmen. Die Messmethode nutzt die partikelgrößenabhängige Intensitätsverteilung des Streulichtes über einen definierten Streuwinkelbereich. Dazu wird ein homogener Probenstrom mit kohärentem Licht einer definierten Wellenlänge bestrahlt und das resultierende Beugungsmuster über einen weiten Winkelbereich detektiert. Der Abgleich des Beugungsmusters mit einem optischen Modell nach Mie liefert den Äquivalentdurchmesser eines sphärischen Partikels mit gleichen resultierendem Beugungsmuster. Streng genommen führt diese

Methode daher nur für eine Dispersion monodisperser Partikel unterschiedlicher Größe zu einem genauen Ergebnis.⁵¹

Durch die Agglomeration der TiO₂-Partikel überlappen die Streuquerschnitte der einzelnen Pigmentteilchen, sodass das Streupotential des Agglomerates gegenüber den Einzelpigmenten deutlich reduziert ist. Simulationen zur Lichtstreuung zeigen bereits bei kleinen Clustern in dichtester Kugelpackung einen Verlust des Streupotentials um bis zu 70%.¹⁹ Da ein Agglomerat der Größe D daher nicht die gleiche Streuverteilung und -intensität zeigt wie ein solides Partikel der gleichen Größe, stößt die Berechnung der Teilchengröße nach dem oben beschriebenen Methode hier an ihre Grenzen. Gegenüber einem Einzelpartikel des gleichen Durchmessers hat ein Agglomerat eine deutlich höhere Oberfläche. Darüber hinaus kann auch die Struktur eines Agglomerates sehr unregelmäßig sein und auch kleinere und größere Hohlräume zulassen. Beides resultiert in einer sehr komplexen Streulichtverteilung und wird bei der Modellierung der Teilchengröße nicht hinreichend berücksichtigt. Durch eine Anpassung der Modellierung oder Messtechnik lässt sich diese Ungenauigkeit mit dem verfügbaren Equipment leider nicht beheben. Bei der Interpretation der Messdaten ist daher zu beachten, dass die absoluten Messwerte der Partikelgrößenmessung bei Bestimmung von Agglomeratgrößen nicht exakt sind und lediglich einen Trend wieder geben.

4.5.5. Blattbildung und Flockung

Um die Pigmente im grobmaschigen Faservlies festzuhalten zu können, ist eine Flockung von Pigment und Faser notwendig. Die Flockung der meist anionischen Fasern, Pigmente und Füllstoffe geschieht in der Regel durch kationische Fixier- und Retentionsmittel. Je nach Eigenschaften des Flockungsadditives verläuft die Flockung nach unterschiedlichen Mechanismen. Für die Papierherstellung sind hauptsächlich der Mechanismus der Brückenbildung, der Mosaikflockung und der Ladungsneutralisation relevant. Neben den Oberflächenladungen dürfen aber auch die Größendimensionen der Komponenten nicht außer Acht gelassen werden: Die Adsorption setzt eine gewisse Beweglichkeit der Komponenten innerhalb des Gemisches voraus. Die sehr großen Zellstofffasern sind im Vergleich zu Füllstoff, Pigment und Feinstoff eher unbeweglich. Daher muss eigentlich von einer Heteroflockung von Feinstoff und Füllstoff gesprochen werden, da diese Komponenten auf Grund ihrer ähnlichen Größenordnungen bevorzugt miteinander wechselwirken. Diese Feinstoff-Füllstoff-Assoziate sind ausreichend groß, um im Faservlies festgehalten zu werden.⁵²

Adsorption von Polyelektrolyten

Die Adsorption von Polymeren und speziell Polyelektrolyten an Partikeloberflächen ist in zahlreichen Literaturquellen ausführlich beschrieben.^{47, 53-56} Bestehen zwischen einer Oberfläche und den Kettensegmenten des Polymers attraktive Wechselwirkungen, adsorbieren diese bei Annäherung an der Oberfläche. Die verbliebene freie Polymerkette ragt in die Lösung und wird erst nach und nach an der

Oberfläche adsorbiert. Ob es auf der Oberfläche des gleichen oder eines anderen Teilchens adsorbiert wird, hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der die verbleibende Polymerkette auf die jeweiligen Oberfläche trifft.^{47, 53}

Die Adsorption vom Polymeren an Festkörperoberflächen geht in der Regel mit einer Konformationsänderung der Polymerkette einher, sodass ein entropischer Anteil der Adsorption entgegen wirkt. In der Papierherstellung ist insbesondere die Adsorption kationischer Papieradditive an die anionische Faser- oder Füllstoffoberfläche relevant. Die Adsorption von Polyelektrolyten an entgegengesetzt geladenen Oberflächen wird hauptsächlich durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Kettensegment und geladener Oberflächengruppe dominiert. Untersuchungen zeigen, dass ein Polyelektrolyt im thermodynamischen Gleichgewicht annähernd vollständig auf eine entgegengesetzt geladene Oberfläche adsorbiert, sofern die Partikeloberfläche ausreichende Adsorptionsplätze für die gegebene Polymermenge bietet.^{53- 56} Je nach Eigenschaften und Dosiermenge des Polyelektrolyten ergeben sich so flockende oder stabilisierende Effekte nach den im Folgenden beschreibenden Mechanismen.

Brückenbildung

Polymere mit geringer Ladungsdichte weisen eine geringere Adsorptionsgeschwindigkeit auf und erhöhen damit die Wahrscheinlichkeit einer Verbrückung durch Adsorption noch freier Enden der Polymerkette an der Oberfläche weiterer Fasern und Füllstoffe. Polymere mit hoher Kettenlänge haben ebenfalls eine höhere Verbrückungstendenz. Durch Adsorption weiterer Kettensegmente auf beiden Oberflächen werden die Teilchen weiter angenähert und schließlich komplett verbrückt. Nach dem Brückenbildungsmechanismus gebildete Flocken sind durch Einbringung hoher Scherung irreversibel zerstörbar. Durch Einwirkung mechanischer Energie werden die verbrückten Teilchen voneinander getrennt, indem die auf die Partikeloberfläche adsorbierten Gruppen des Polymers abgetrennt werden. Das Polymer verbleibt auf einem der Teilchen und adsorbiert nach und nach komplett auf dessen Oberfläche, sodass es keine verbrückende Wirkung mehr hat. Bei ausreichend hoher Polymermenge tritt im Gegenteil sogar eine stabilisierende Wirkung ein (s. Abb. 30 rechts).^{52, 53}

Mosaik-Flockung^{52, 53}

Sehr kurzkettige, hochgeladene Polymere adsorbieren sehr schnell vollständig auf den Füllstoffen und bilden kationische Bereiche auf der sonst anionischen Oberfläche. Nähern sich zwei Oberflächen in der passenden geometrischen Ausrichtung an, sodass jeweils die kationischen Bereiche mit einem anionischen Bereich und umgekehrt wechselwirken können, kommt es zur Bildung sehr stabiler Flocken („Mosaikmechanismus, s. Abb. 30 Mitte). Bei weniger optimaler Ausrichtung sind die Komponenten wieder leicht zerscherbar und können neue Flocken in günstigerer Ausrichtung bilden. Nach ausreichender Zeit ergeben sich so bei moderater Umwälzung so kompakte, scherstabile Flocken.

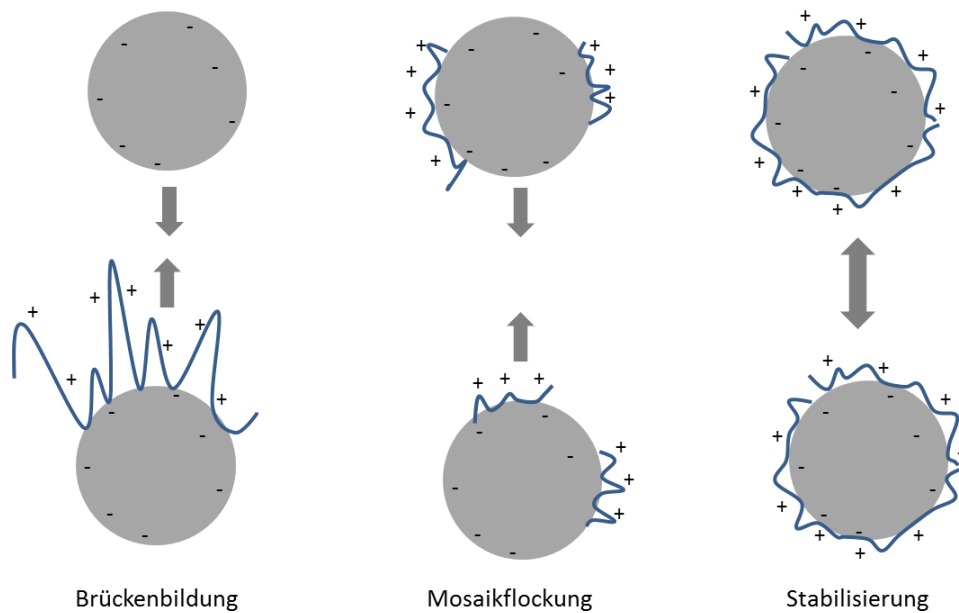


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Flockung von anionischen Füllstoffen (grau) durch kationische Flockungsadditive (blau). Vergleich von Brückenbildung, Mosaikflockung und Stabilisierung

Flockung und Dispergierung

Bei sehr hohen Flockungsmittelkonzentrationen kommt es zur vollständigen Belegung der Oberflächen durch das Polymer, bevor eine Flockung unterschiedlicher Teilchen stattfinden kann. So tragen die Füllstoffteilchen alle eine gleichnamige Oberflächenladung (s. Abb. 30 links) und eine Flockung wird durch die elektrostatische oder auch sterische Abschirmung verhindert. Das Flockungsmittel wirkt in diesem Fall stabilisierend. Begünstigt wird dies durch eine geringe Kettenlänge und eine hohe Ladungsdichte des Polymers.^{52, 53}

4.5.6. Rasterelektronenmikroskop

Die Einbauweise und Verteilung der Pigmente in das Papier und auch die Verteilung von Pigment und Extender innerhalb großer Agglomerate lassen sich mittels eines Rasterelektronenmikroskops visualisieren und qualitativ bewerten. Der Probenkörper, hier der Papierquerschnitt, wird mit einem Elektronenstrahl gerastert. Die rückgestreuten Elektronen werden detektiert und in einen Grauwert umgerechnet und zu einem Gesamtbild zusammengefügt. Bei unterschiedlichem Rückstreuvermögen oder verschiedenen Partikelformen von Titandioxid und Extender lassen sich beide Komponenten gut voneinander unterscheiden, sodass sich ein Bild der Verteilung generieren lässt. Da REM-Aufnahmen nur einen Einblick in einen sehr begrenzten Papierbereich erlauben, sind die Erkenntnisse auch bei mehrfachen Aufnahmen an verschiedenen Probenstellen nur exemplarisch. Dies gilt insbesondere für sehr hochauflösende Aufnahmen. Gewisse Tendenzen lassen sich aber dennoch ableiten.⁵⁷

5. Ergebnisse und Interpretation der Untersuchungen

5.1. Analyse einer Lack- und einer Dekorlaminatschicht im Hinblick auf die die TiO_2 -Effizienz

Im Folgenden sollen nun Dekorlamine und Lackschichten im Hinblick auf diese Einflussfaktoren experimentell untersucht werden.

- (i) Die Teilchengröße des TiO_2 -Pigmentes
- (ii) Die Verteilung der Pigmente in der Matrix

Ziel ist es, die Unterschiede aufzuzeigen und den jeweiligen Einfluss auf die TiO_2 -Effizienz zu überprüfen. Auf Basis der Erkenntnisse soll das Potential zur Effizienzsteigerung im Dekorpapier abgeschätzt werden.

5.1.1. Teilchengröße des TiO_2

Zu Beginn der experimentellen Arbeiten wurde die Teilchengrößenverteilung von TiO_2 -Pigmenten für Dekorapplikationen und für Lackapplikationen verglichen. Dazu wurden Dispersionen eines üblicherweise für Dekorpapier eingesetzten TiO_2 -Pigmentes (Dekorpigment A) und eines Titandioxid-Pigmentes für Lackapplikationen (Lackpigment A) mit 40% Feststoffgehalt in voll entsalztem Wasser (VE-Wasser) hergestellt. Die Teilchengröße wurde mittels des Mastersizers 2000 von Malvern bestimmt.

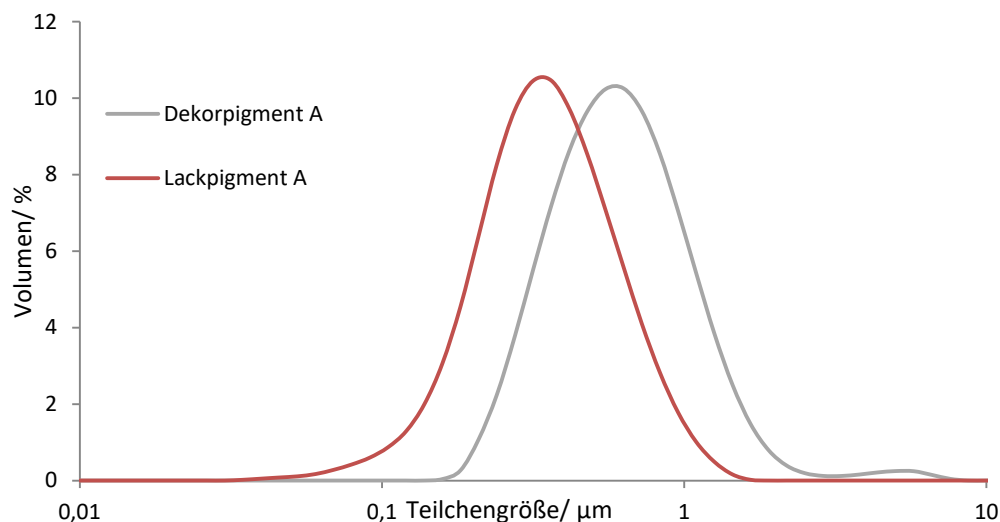


Abbildung 31: Teilchengrößenverteilung eines TiO_2 -Typs für die Herstellung von Dekorpapier (Dekorpigment A) im Vergleich zu einem TiO_2 -Typen für Lackanwendungen (Lackpigment A)

Das Dekorpigment A liefert hier eine sehr breite Teilchengrößenverteilung und eine mittlere Teilchengröße von 0,7 bis 0,8 μm . Lackpigment A hat hingegen eine deutlich schmalere Teilchengrößenverteilung und eine mittlere Teilchengröße von nur 0,35 μm (s. Tab. 5)

Tabelle 5: Mittlere Teilchengröße verschiedener Titandioxidpigment-Typen, bestimmt mittels Malvern Mastersizer 2000

Pigmenttyp	Dekorpigment A	Lackpigment A
D(50)/ μm	$0,75 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,02$

Außerdem wurden REM-Aufnahmen der beiden Pigmenttypen angefertigt, um visuell die Primärteilchengröße zu vergleichen. Die REM-Aufnahmen der Pigmente in Abbildung 32 zeigen, dass die Primärteilchengrößen von Dekorpigment A und Lackpigment A durchaus vergleichbar sind und im angestrebten Bereich von etwa $0,3\mu\text{m}$ liegen.

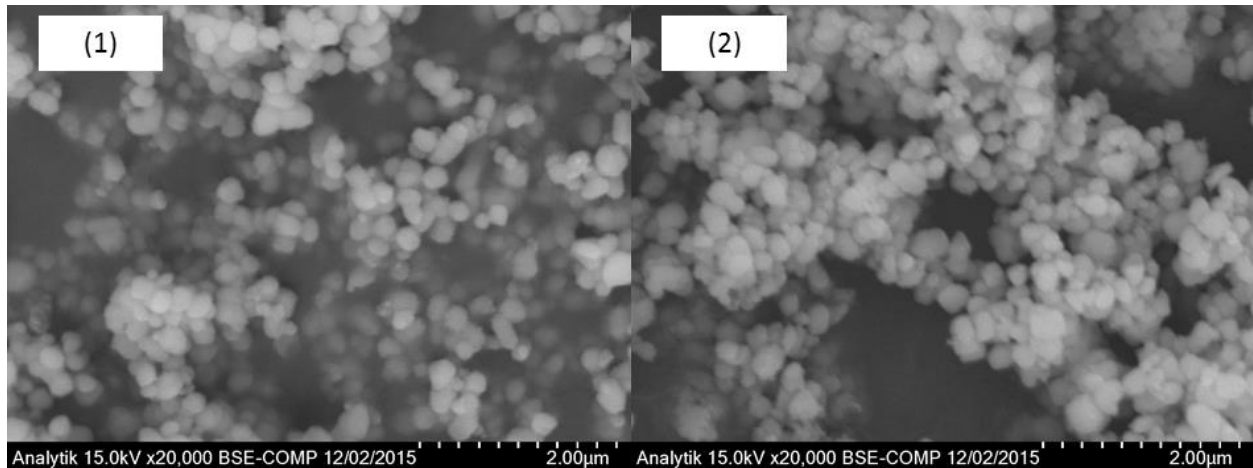


Abbildung 32: REM-Aufnahmen von Dekorpigment A (1) und Lackpigment A (2) zur Beurteilung der Primärteilchengröße

Der Grund für die breite Teilchengrößenverteilung des Dekor-TiO₂ sind laut Hersteller die hohen Anforderungen an das Material hinsichtlich der UV-Stabilität. Zur Erzielung der geforderten Lichtecktheit werden im Zuge der Pigmentherstellung große Mengen Coatingmaterial nass-chemisch auf das Pigment aufgefällt. Dies führt zu einer Verklebung der Primärpartikel zu größeren Clustern mit den oben dargestellten Teilchengrößenverteilungen, die sich durch herkömmliche Dispergiertechniken nicht aufbrechen lassen. Inwiefern sich die Teilchengrößenverteilungen optimieren lassen, wird in nachfolgenden Untersuchungen geprüft.

Es lässt sich so zunächst festhalten, dass die Ausgangsteilchengröße von Dekorpigment B ein deutliches Optimierungspotential im Hinblick auf die TiO₂-Effizienz bietet.

5.1.2. Verteilung der Pigmente innerhalb der Matrix

Zur Beurteilung der Verteilung der Pigmentteilchen in der Matrix soll zunächst die Pigment-Volumen-Konzentration beider Systeme verglichen werden. Wie in Kapitel 4.3.3. erläutert, tritt bereits ab einer Pigment-Volumen-Konzentration von 8% ein Überlapp der TiO₂-Streuquerschnitte durch Crowding ein. Im zweiten Schritt soll die Vereinzelung der Pigmente in einer Lackschicht und einem Dekorlaminat bewertet werden.

Vergleich der Pigment-Volumen-Konzentration

Zur Ermittlung der PVK der ausgehärteten Lackschicht wurde der Lack auf ein Glassubstrat aufgetragen, getrocknet und mittels einer Rasierklinge abgelöst. Zu Berechnung der PVK wurde die Dicke der Schicht mittels eines Dickenmessgerätes bestimmt und der Pigmentgehalt anhand der Veraschung der Probe ermittelt.

Tabelle 6: Abschätzung der PVK des TiO_2 in der Lackschicht anhand des Aschegehaltes und der Schichtdicke

Lackschicht	
Asche/ g/m^2	16,6
Volumen Film/ cm^3/m^2	49
Volumen Asche cm^3/m^2	4,0
PVK/ %	8,2

Auf Basis der in Tabelle 6 dargestellten Daten ergibt sich so für die Lackschicht eine PVK von 8,2%. Diese PVK liegt gemäß der theoretischen Streukurve (Abb. 18) noch unterhalb des PVK-Bereiches, in dem Crowding zu erwarten ist. Innerhalb der Lackschicht steht folglich ausreichend Volumen zu Verfügung, um den nötigen Abstand der Pigmentteilchen zur Ausschöpfung des vollen Streupotentials zu gewährleisten. Zur Ermittlung der PVK der Dekorlaminatschicht wurden nach der in 7.2. beschriebenen Methode Dekorpapier-Muster angefertigt und zu Dekorlaminaten verarbeitet. Der Aschegehalt der Papiere wurde durch Veraschung bestimmt. Zur Vermessung der Schichtdicke der Dekorschicht im verarbeiteten Laminat wurden Querschnittaufnahmen des Laminates mittels eines Lichtmikroskops angefertigt. Dieses erlaubt im Gegensatz zum REM eine einfacherer Differenzierung des Dekorpapieres im Laminat gegenüber dem darunter liegenden Phenolpapier (s. Abb. 33)

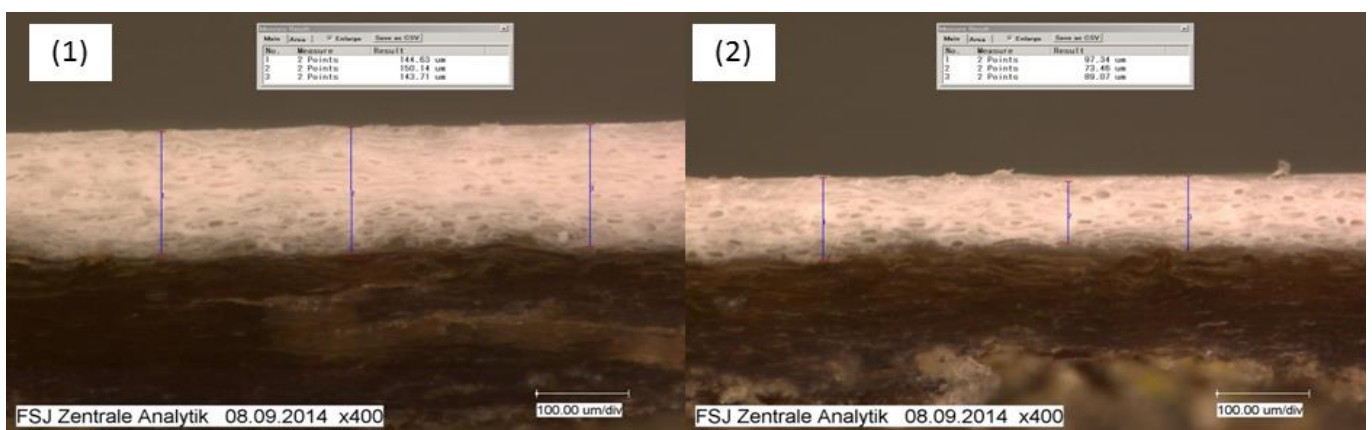


Abbildung 33: Mikroskopische Aufnahme von Dekorpapierlaminates im Querschnitt zur Abschätzung der Dicke der pigmentierten Schicht im Endprodukt

Tabelle 7: Abschätzung des zur Verteilung der TiO₂-Pigmente zur Verfügung stehenden Volumens in einer Dekorlaminatschicht

Muster	1	2
Asche/ g/m ²	47,6	29,1
Volumen Film/ cm ³ /m ²	147	89
Volumen Asche cm ³ /m ²	11,6	7,1
Volumen Zellstoff cm ³ /m ²	64,5	39,4
PVK/ %	14	14

Bei der Berechnung der PVK muss zusätzlich beachtet werden, dass ein Teil des Schichtvolumens bereits durch die Zellstofffaser belegt ist und somit nicht für die Verteilung der Pigmente zur Verfügung steht. Berücksichtigt man dies, ergibt sich auf Basis der in Tabelle 7 dargestellten Daten eine PVK von etwa 14%. Im Gegensatz zum Lack mit einer PVK von < 10 % ist hier eine optimale Verteilung der Pigmente im zur Verfügung stehenden Volumen nicht möglich, dennoch liegt die errechnete PVK im oberen Drittel der theoretischen Streukurve. Das relative Streupotential eines Pigmentteilchens sinkt bei PVK=14% auf ca. 80%. Die Ausschöpfung des maximalen Streupotentials der TiO₂-Pigmente im Dekorlaminat ist daher begrenzt, da nicht ausreichenden Volumen zur Verfügung steht, um eine optimale Verteilung (s. o.) zu generieren. Wie die Pigmente innerhalb des verfügbaren Volumens verteilt sind, wird im Folgenden untersucht.

Vergleich der Verteilung der TiO₂-Pigmente in der Matrix

Um ein qualitatives Bild der Verteilung der Pigmente zu erhalten und die Zusammenhänge zwischen der Verteilung der Titandioxidpigmente im Dekorpapier und der TiO₂-Effizienz zu verstehen, wurden REM-Aufnahmen von Dekorpapiermustern mit variierendem TiO₂-Gehalt angefertigt. Gleichzeitig wurde der Opazitätsverlauf der Dekorpapiere nach Verarbeitung zum Dekorlaminat in Abhängigkeit des Pigmentgehaltes der Papiere aufgenommen. Die Dekorpapiermuster wurden nach der in 7.2. beschriebenen Methode und Rezeptur hergestellt und zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Lamine wurde nach der in 7.4.1 beschriebenen Methode bestimmt und als Funktion des Aschegehaltes der Dekorpapiermuster ausgewertet (s. Abb. 34).

Der Verlauf der Opazität lässt sich grob in drei Bereiche einteilen:

Im Bereich niedriger Aschegehalte steigt die Opazität zunächst nahezu linear mit zunehmendem Aschegehalt an. Wie die REM-Aufnahme (1) in Abbildung 35 zeigt, liegt bei einem Aschegehalt von 6,8g/m² ein großer Anteil der Pigment-Aggregate vereinzelt auf der Faser vor. Die Abstände der Pigmentteilchen parallel zur Faseroberfläche entsprechen nicht unbedingt den geforderten Mindestabständen, senkrecht zur Faserebene überlappen der Streuquerschnitte hier aber noch nicht.

Ab einem Aschegehalt von etwa 7% flacht die Steigung der Opazitätskurve bereits ab. Mit jedem zusätzlichen Gramm Pigment pro Quadratmeter steigt die Opazität um einen immer geringeren Wert. Da die Pigmente im Fasergefüge auf einer Oberfläche fixiert werden müssen, kann nicht das komplette zur Verfügung stehende Volumen optimal ausgenutzt werden. Eine gleichmäßige Verteilung vereinzelter Pigmente ist eigentlich nur auf der zur Verfügung stehenden Faseroberfläche möglich. Ist die Faseroberfläche belegt, müssen weitere Pigmentteilchen zwangsläufig in unmittelbarer Nähe anderer Pigmente eingebaut werden.

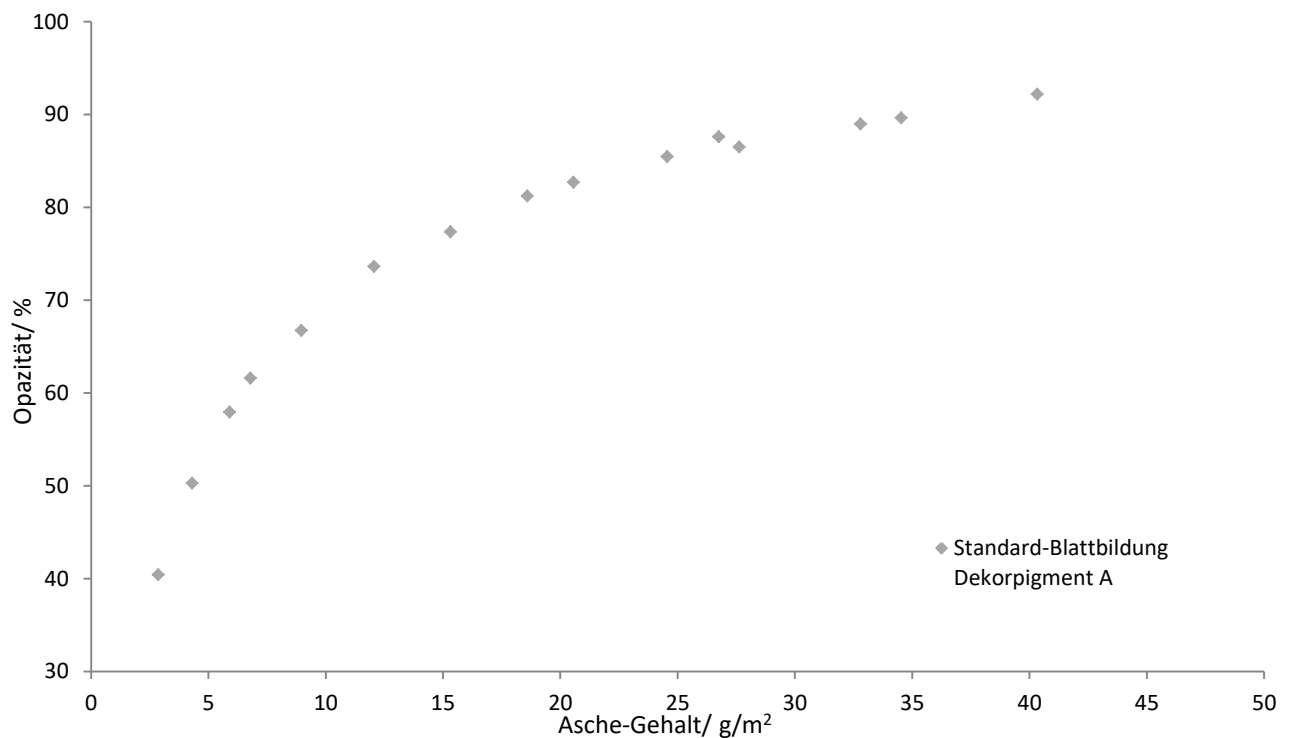


Abbildung 34: Opazität von HPL-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes des Dekorpapiers Diese Versuchsreihe dient zunächst nur der qualitativen Auswertung des Verlaufes der Opazität in Dekorlaminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes. Daher wird an dieser Stelle noch keine Fehlerbetrachtung vorgenommen. Die Fehler des Opazitätsverlaufes werden in Kapitel 5.1.3 noch detailliert diskutiert.

Die Oberfläche der Fasermatrix lässt sich auf Grund der unregelmäßigen Faserformen und -größen sowie des Feinstoffanteils nur sehr grob abschätzen. Bei einem Papier mit 60g/m^2 Zellstoff ergibt sich bei einer mittleren Faserlänge von $800\mu\text{m}$ und einem Faserdurchmesser von $15\mu\text{m}$ eine Gesamtfaseroberfläche von etwa 10m^2 pro Quadratmeter Papier. Nimmt man diese Fläche als Basis zur Verteilung der Pigmente unter der Annahme, dass sich um jedes Partikel in einem Radius von $0,3\mu\text{m}$ kein weiteres Partikel befinden darf, ergibt sich ein Fassungsvermögen von etwa 1g Titandioxid pro m^2 Papier. Alles über diese Pigmentmenge hinaus kann nur noch unter Inkaufnahme eines Verlustes an Streupotential in das Papier eingebaut werden. Beim Einbau der Pigmente in Agglomeraten überlappen die Streuquerschnitte der Pigmente maximal, sodass die Beugung kaum noch zur Streuung

beiträgt. Lediglich an der Oberfläche der Agglomerate kann ein Anteil der Beugungsquerschnitte der Pigmente noch ausgeschöpft werden (s. Abb. 35 (2)).

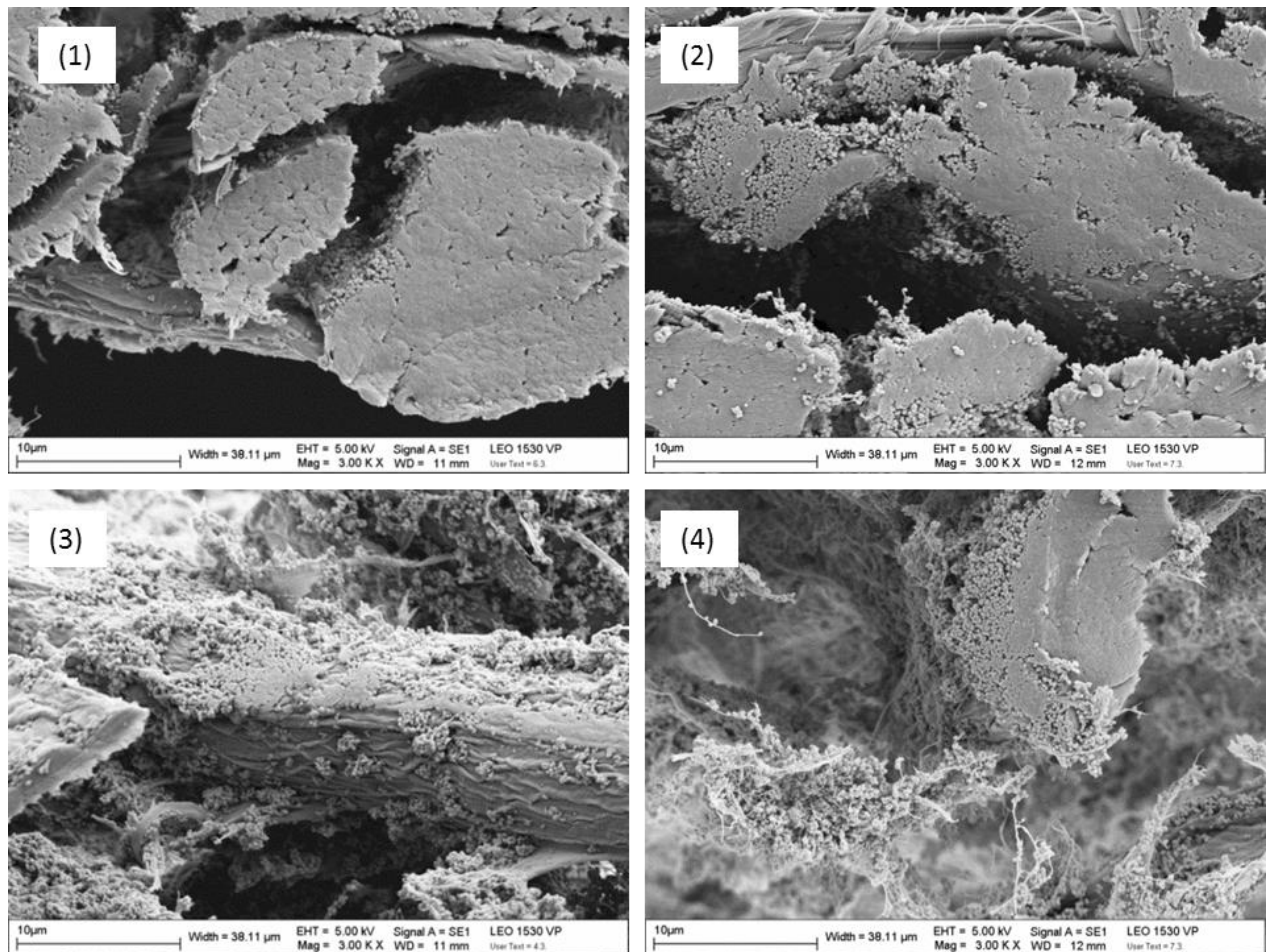


Abbildung 35: REM-Aufnahmen vom Querschnitt verschiedener Dekorpapiermuster mit ansteigendem Aschegehalt (Aschegehalte: (1) 6,8g/m², (2) 15,3g/m², (3) 24,6g/m² und (4) 40,3g/m²)

Mit weiterer Zunahme der Aschemenge werden die Pigmentansammlungen in den Faser-Zwischenräumen immer größer (s. Abb. 35 (3) und 35 (4)). Durch den Anstieg der Größe der eingebauten Agglomerate wird das Verhältnis von der hinsichtlich des Streupotentials noch günstigeren Agglomeratoberfläche zur Agglomeratvolumen immer kleiner. Die Opazität steigt mit zunehmender Pigmentmenge zwar weiter an, der Opazitätsanstieg pro Gramm Pigment pro m² ist aber sehr gering. Die Opazitätskurve läuft mit sehr geringer Steigung gegen 100%. Ein Opazitätswert von 100% wird nicht erreicht, da die gegebene Zellstoffmatrix die dazu erforderliche Pigmentmenge nicht retendieren kann. Es zeigt sich aber auch hier, hingegen der zu Beginn vorgestellten Theorie, kein Bereich mit abfallender Opazität. Ein Dry-Hiding Bereich existiert für Dekorpapiere nicht, da erst nachträglich eine Binder-Matrix hinzugefügt wird, die ausreichend groß ist, um eine geschlossene Oberfläche zu generieren. Eine geschlossene Melaminharz-Schicht ist unbedingt erforderlich, um eine qualitative, widerstandsfähige und kratzfeste Möbel- oder Laminatoberfläche zu erzeugen.

Vergleicht man die REM-Aufnahmen (s. Abb. 36) der Querschnitte einer Lackschicht (1) und eines Dekorpapiers (2), erkennt man eine sehr gleichmäßige Verteilung der Pigmente in der Lackschicht, während die Verteilung der Pigmente im Dekorpapier extrem inhomogen ist.

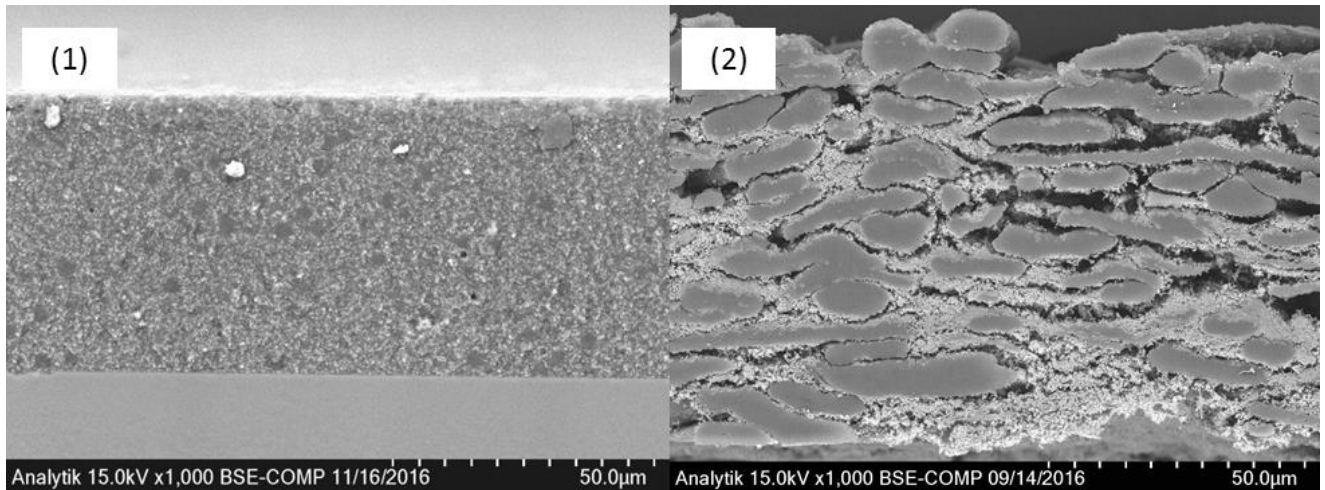


Abbildung 36: REM-Aufnahme einer Lackschicht (1) und eines Dekorpapiers (2) im Querschnitt

Zwar trägt im Dekorlaminat das Fasergefüge auch zur Abstandshaltung der Pigmente bei, sodass man die Zellstofffaser hier als sehr „großes Extenderteilchen“ betrachten kann. Für eine Schicht definierter Dicke sind sehr große Extender, wie zuvor in Kap. 4.4.4 beschrieben, für eine effektive Abstandshaltung ungünstig, da sie viel Volumen einnehmen und wenig Platz zur Verteilung der TiO_2 -Pigmente lassen. Darüber hinaus zeigen die REM-Aufnahmen in Abbildung 36, dass auch das geringere zur Verfügung stehende Volumen im Dekorpapier nicht effektiv ausgenutzt wird. Neben Bereichen sehr hoher Pigmentdichte in den Faserzwischenräumen finden sich zum Teil auch nahezu pigmentfreie Bereiche.

In der Weiterverarbeitung wird das Dekorpapier zwar noch mit dem Imprägnierharz getränkt, die Verteilung der Pigmente wird aber nicht mehr wesentlich beeinflusst, wie die folgenden Untersuchungen zeigen. Zur Veranschaulichung der TiO_2 -Verteilung wurden hier REM-Aufnahmen des Querschnittes eines unbehandelten Dekorpapiermusters und eines imprägnierten Dekorpapierfilmes angefertigt und ein Ti-Mapping desselben Bereiches durchgeführt (s. Abb. 37). Wie die Abbildungen zeigen, wird die Verteilung der Pigmente im Dekorpapier durch die Weiterverarbeitung nicht erkennbar verbessert oder verschlechtert. In beiden Mustern sind Bereiche hoher Pigmentdichte und pigmentfreie Bereiche erkennbar.

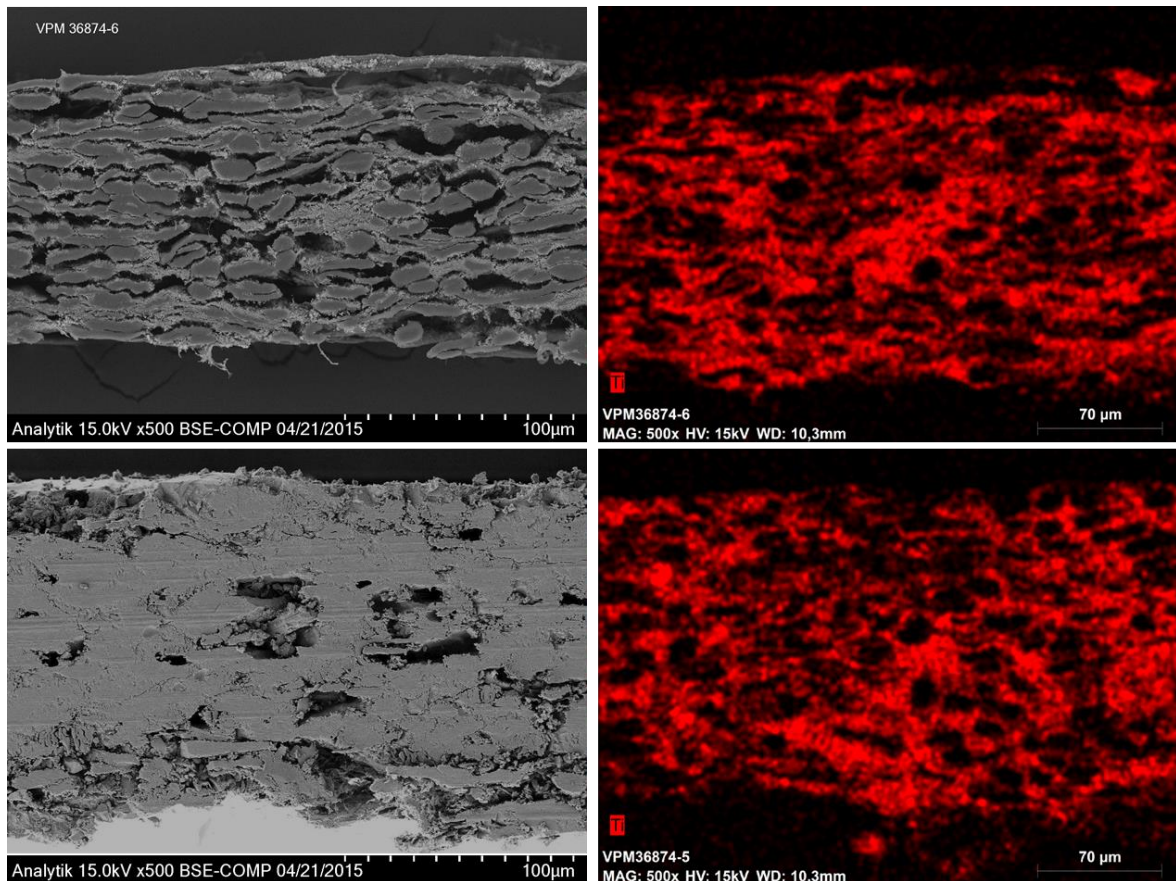


Abbildung 37: REM-Aufnahmen und Ti-Mapping der Querschnitte eines Dekorpapiers und eines imprägnierten Dekorfilmes zur Veranschaulichung der TiO_2 -Verteilung über die Schicht

Während bei einer Lackschicht das komplette Schichtvolumen zur Verteilung der TiO_2 -Pigmente Verfügung steht, werden bei einem Dekorlaminat die Pigmente zunächst im porösen Blattgefüge fixiert. Wie bereits zuvor erläutert, entspricht die Blattbildung auf dem Sieb letztlich einem Filtrationsprozess, bei dem der Feststoff (Fasern und Pigmente) vom Prozesswasser getrennt wird. Diese Fixierung der Pigmente im Dekorpapier erfordert entweder einen gewissen Grad der Agglomeration, sodass die Partikel im Faservlies retentiert werden können, und bzw. oder einen ausreichend dicken Filterkuchen aus Zellstofffasern, welcher eine Auflagefläche für die TiO_2 -Pigmente bietet. So bleiben im Dekorpapier letztlich hauptsächlich große Agglomerate zurück, welche auf den Fasern aufliegen. Die Notwendigkeit der Agglomeration zur Retention steht jedoch im starken Gegensatz zur Notwendigkeit der Vereinzelung der Partikel zur Ausschöpfung des maximalen Streupotentials. Die Auswirkung auf die TiO_2 -Effizienz zeigt sich im Folgenden im Vergleich der TiO_2 -Effizienz einer Lackschicht und eines Dekorlaminates.

5.1.3. Quantifizierung der TiO_2 -Effizienz einer Lackschicht und eines Dekorlaminates

Nachdem die Unterschiede der TiO_2 -Teilchengröße und der Pigmentverteilung in der Lackschicht und im Dekorlaminat aufgezeigt wurden, soll nun die TiO_2 -Effizienz einer Lackschicht und eines Dekorlaminates quantifiziert und verglichen werden.

Hierzu wurden Dekorpapiere nach der in Kapitel 7.2 beschriebenen Methode mit einer fixen Zellstoffmenge und einer variierenden Menge eines Titandioxidpigmentes für Dekorpapiere (Dekorpigment A) hergestellt. Die im Papier retendierte Pigmentmenge wird durch Veraschung bestimmt (s. Kap. 7.2.). Die Papiere wurden, wie in 7.2.1 beschrieben, imprägniert und zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Lamine wurde nach der in 7.4.1. beschriebenen Methode bestimmt und in Abhängigkeit des Aschegehaltes ausgewertet (s. Abb. 38).

Zur Bestimmung des Opazitätsverlaufes einer Weiß-Lackschicht als Funktion des Pigmentgehaltes wurde zunächst ein Laminat aus schwarz/ weiß Barriere als Substrat hergestellt. Auf das Substrat wurden Lackschichten unterschiedlicher Schichtstärke aufgetragen. Die Pigmentmenge wurde auch hier durch Veraschung der Lackschicht bestimmt. Die Variation des Aschegehaltes pro Quadratmeter erfolgte über die Einstellung der Schichtdicke, da der Aschegehalt des Lackes an sich nicht verändert werden konnte. Die maximale Lackschichtdicke der Messreihe ist aber immer noch geringer als die Schichtdicke des Dekorlaminates, sodass sich hier kein Effizienzvorteil der Lackschicht durch ein größeres Volumen, das zu Verteilung der Pigmente zur Verfügung steht, ergibt. Um den Einfluss des Brechungsindex der Bindemittelmatrix auf die TiO_2 -Effizienz auszuklammern, wurde ein Lack auf Epoxidharzbasis verwendet. Das Epoxidharz-Bindemittel hat, wie zuvor in Tabelle 5 bereits aufgeführt, einen mit Melaminharz nahezu vergleichbaren Brechungsindex.

Exkurs: Fehlerbetrachtung der Auswertung der Opazität als Funktion des Aschegehaltes

Ein Großteil der Untersuchungen in dieser Arbeit basiert auf der Auswertung der Opazität der Dekorpapiere nach Verarbeitung zum Dekorlaminat. Wie in Abbildung 38 wird dann die Opazität als Funktion des Gesamtasche- oder TiO_2 -Gehaltes betrachtet. Zur verbesserten Übersichtlichkeit der Abbildungen sollen die möglichen Messfehler hier exemplarisch für alle weiteren entsprechenden Versuchsreihen diskutiert werden, sodass bei den folgenden Versuchen auf die Darstellung der Fehlerbalken verzichtet werden kann. Der Fehler der Aschebestimmung ist, wie in 7.2.2. beschrieben, bei der gewählten Darstellung und Skalierung vernachlässigbar. Für die Bestimmung des TiO_2 -Gehaltes wird der Gesamtaschegehalt um den Extenderanteil anhand des Einsatzverhältnisses von TiO_2 zu Extender korrigiert. Der Fehler der Opazitätsmessung wurde im Vorfeld mittels einer Messsystemanalyse ermittelt (s. Kap. 7.4.1. und 8.1.)), diese zeigt eine Standardabweichung von 0,5%-Punkten. Für die Opazität wird daher ein Fehler von $\pm 0,5$ %-Punkten angenommen, dieser Fehlerbereich ist in Abbildung 38 exemplarisch als Fehlerbalken dargestellt. Ein signifikanter

Unterschied zweier Versuchsreihen liegt folglich dann vor, wenn der Opazitätsunterschied bei gleichem Gesamt- bzw. TiO_2 -Aschegehalt größer als 1%-Punkt ist. Durch die Aufnahme eines Opazitätsverlaufes mit mehreren Messpunkten können systematische Fehler (bspw. Zahlendreher bei der Dokumentation der Asche-Auswaage) einzelner Messpunkte direkt als Ausreißer identifiziert und aus der Messreihe gestrichen bzw. reproduziert werden.

Exkurs Ende

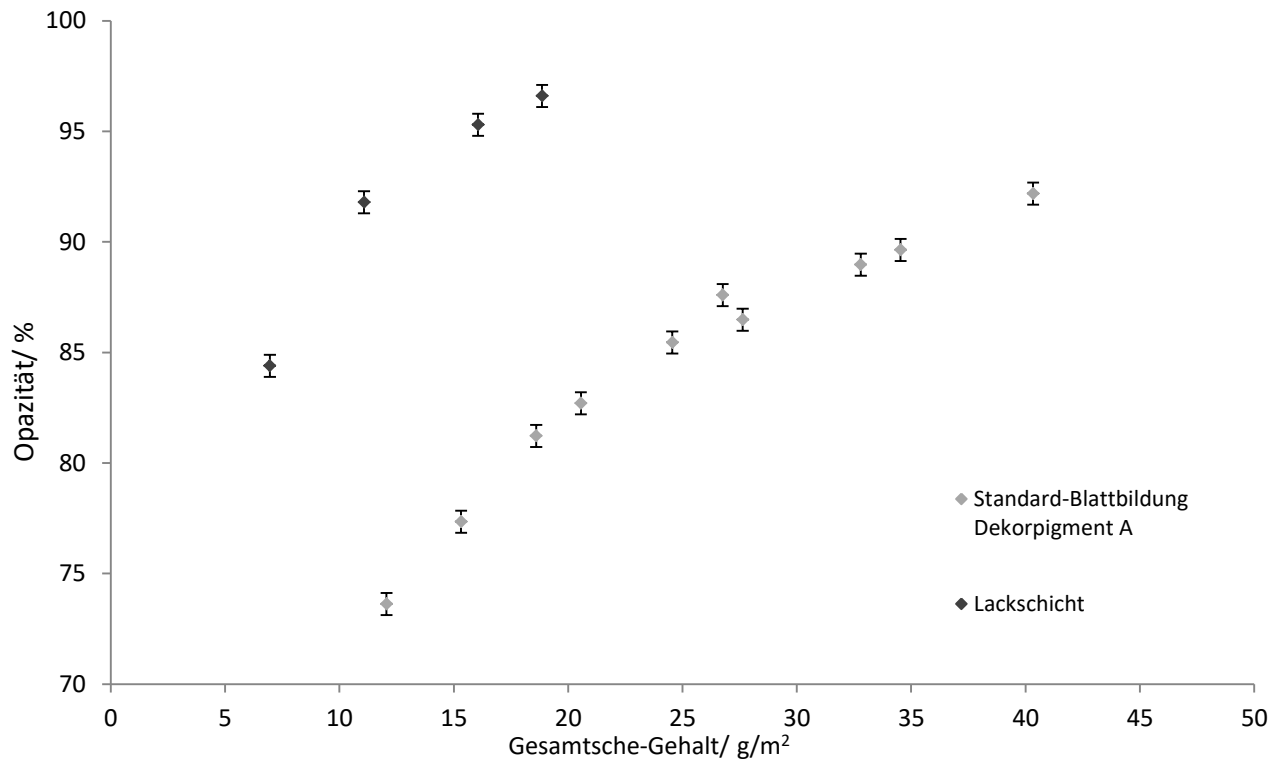


Abbildung 38: Opazitätsverlauf einer Lackschicht in Abhängigkeit des Aschegehaltes im Vergleich zum Dekorlaminat. Zur Erklärung der Fehlerbalken siehe Exkurs: Fehlerbetrachtung (s. S. 57)

Vergleicht man den Aschebedarf der Muster bei 90% Opazität, ergibt sich für das Dekorlaminat ein fast 4 mal höherer Titandioxidpigment-Bedarf als bei der deutlich dünneren Lackschicht (s. Tab. 8).

Tabelle 8: Vergleich der erforderlichen TiO_2 -Menge zur Erzielung einer definierten Zielopazität

	HPL Dekorlaminat	Lackschicht
Opazität/ %	90	90
Menge TiO_2 -Pigment / g/m^2	35 ± 1	9 ± 1

Dieser Vergleich zeigt auf, dass das gewünschte Deckvermögen des Dekorlaminates möglicherweise auch mit einer deutlich geringeren Pigmentmenge realisiert werden könnte. Im Folgenden soll das Dekorpapier im Hinblick auf die Einflussgrößen auf das Streupotential der TiO_2 -Pigmente systematisch optimiert werden. Ziel ist es, die TiO_2 -Effizienz einer Lackschicht auch im Dekorpapier innerhalb der Randbedingungen der Dekorpapierherstellung und -weiterverarbeitung weitestgehend nachzustellen.

5.1.4. Zusammenfassung des Vergleiches einer Lackschicht und eines Dekorlaminates

Aus dem Vergleich einer Lackschicht und eines Dekorpapieres lassen sich folgende Punkte festhalten:

- (i) Die Teilchengrößenverteilung der Titandioxidpigmente für Dekorpapiere ist im Vergleich zu TiO_2 -Typen für die Lackherstellung deutlich breiter und die mittlere Teilchengröße ist deutlich höher. Die Primärteilchengröße beider Typen sind aber vergleichbar und innerhalb des gemäß der Mie-Theorie angestrebten Bereichs von etwa $0,3\mu\text{m}$. Die Unterschiede in der Teilchengrößenverteilung ergeben sich aus der Verklebung der TiO_2 -Pigmente während der Nachbehandlung zur Erzeugung einer ausreichenden Vergrauungsstabilität.
- (ii) Die Verteilung der Pigmente über das Schichtvolumen ist in der Lackschicht deutlich homogener. Die Pigmente liegen hier vereinzelt vor und sind gleichmäßig über die gesamte Schichtdicke verteilt. Im Dekorlaminat steht zum einen durch die Zellstoffmatrix weniger Volumen zur Verteilung der TiO_2 -Pigmente zur Verfügung, zum anderen liegen die Pigmente außerdem in großen Agglomeraten vor, welche auch noch ungleichmäßig über die Dekorschicht verteilt sind.

In Folgenden werden diese Ansätze zur Optimierung der oben genannten Aspekte im Dekorpapier experimentell überprüft und diskutiert:

- (i) Optimierung der Ausgangsteilchengröße der Dekorpigmente unter Erhaltung der Vergrauungsstabilität
- (ii) Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente im Dekorpapier durch mechanische Abstandshaltung
- (iii) Optimierung der Gesamtverteilung der Pigmente über das zur Verfügung stehende Volumen

5.2. Optimierung des Ausgangsteilchengröße des Titandioxidpigmentes

Die Ausgangsteilchengrößenverteilung des Titandioxid-Pigmentes für Dekorlamine soll in Hinblick auf die Streueffizienz der Pigmente optimiert werden. Optimaler Weise sollte das TiO_2 -Pigment eine Primärteilchengröße von $0,3\mu\text{m}$ liefern und vollständig deagglomert vorliegen.

Im Markt ist ein sehr breites Spektrum an TiO_2 -Pigmenttypen erhältlich, die sich hinsichtlich ihrer Modifikation, Teilchengrößenverteilung, Grundtönung und Oberflächenbeschichtung unterscheiden. Für die Anwendung im Dekorpapier ist aber ein sehr hoher Weißgrad und ausreichende Vergrauungsstabilität (s. Kap. 4.1) unumgänglich, sodass hier nur entsprechend beschichtete TiO_2 -Pigmente genutzt werden können.

Wie zuvor erläutert, kommt es bei der Herstellung von TiO_2 -Pigmenten für Dekorpapier durch die chemische Nachbehandlung zur Verklebung und Bildung von Agglomeraten, welche sich durch Dispergierung nicht wieder auftrennen lassen. In Vorarbeiten wurden Untersuchungen in Kooperation mit einem Pigmenthersteller durchgeführt, mit dem Ziel, diese Agglomeration zu verhindern oder im Nachgang durch Vermahlung zu reduzieren. Es zeigte sich, dass eine Agglomeration innerhalb der Randbedingung der Pigmentherstellung nicht verhindert werden konnte. Daher wurden Vermahlungsversuche durchgeführt und der Einfluss auf die Teilchengrößenverteilung und auf die Vergrauungsstabilität überprüft. Hierzu wurden auf das Dekorpigment A verschiedene Vermahlungsformen und Mahlenergieeinträge angewendet. Die resultierende Teilchengrößenverteilung wurde anhand einer 40%igen Dispersion des jeweiligen Pigmentes (s. 7.2.1) mit dem Malvern Mastersizer 2000 gemessen. Anschließend wurden mit den vermahlenden Pigmenten nach der in 7.2 beschriebenen Methode und Rezeptur Dekorpapiere mit einem Flächengewicht von 80g/m^2 und einem Titandioxidpigmentgehalt von 25wt-% hergestellt. Die Dekorpapiere wurden zu Dekorlaminaten verarbeitet und im Xenon-Tester 400h bestrahlt. Nach Ende der Bestrahlungsdauer wird der L-Wert der bestrahlten Fläche und der abgedeckten Referenzfläche mit dem Datacolor SF600 bestimmt (s. auch Kap. 7.3.1). Die Vergrauung ΔL wird nach der untenstehenden Gleichung berechnet und als Funktion der mittleren Teilchengröße $D(50)$ ausgewertet.

$$\Delta L = L_{\text{Referenz}} - L_{\text{Bestrahlt}} \quad (\text{Glg. 18})$$

Die Untersuchungen zeigen, dass eine nachgeschaltete Vermahlung des TiO_2 -Pigmentes durchaus zur Verringerung der mittleren Teilchengröße der Pigmentteilchen beiträgt. In Abbildung 39 ist ein deutlicher Abfall der mittleren Teilchengröße $D(50)$ von $0,8\mu\text{m}$ auf $0,4\mu\text{m}$ erkennbar.

Durch den Mahleintrag wird die Vergrauungsstabilität des Pigmentes zum Teil stark beeinträchtigt, was sich durch den Anstieg des ΔL -Wertes auf bis zu 5 Punkten zeigt. Es ist davon auszugehen, dass die TiO_2 -Cluster hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen kristallinem TiO_2 -Primärpartikel und

amorphen Beschichtungsmaterial aufbrechen. So entstehen freiliegende TiO_2 -Oberflächen, an denen die Vergrauungsreaktion ungehindert ablaufen kann. Auf Basis dieser Untersuchungen sollte der bestmögliche Kompromiss aus Teilchengrößenverteilung und Vergrauungsstabilität genutzt werden.

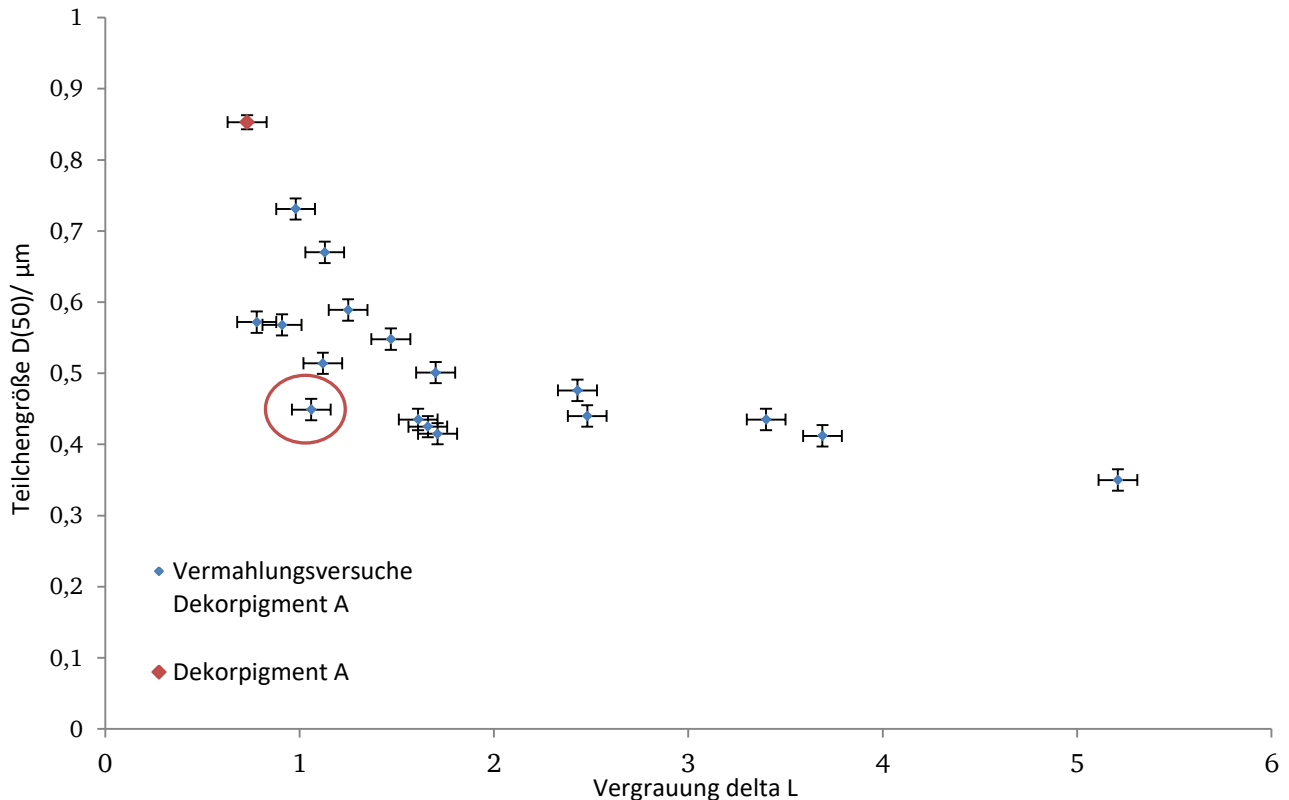


Abbildung 39: Versuchsreihe zur Vermahlung von Dekor Pigment A. Mittlere Teilchengröße D(50) in Abhängigkeit der Vergrauung der Pigmente nach Einbau ins Dekorlaminat. Der Fehler von Delta L wird auf Basis einer Messwertanalyse (siehe Anhang, Kap. 8.1.2) auf $\pm 0,1$ eingeschätzt. Die Fehlergrenzen der mittleren Teilchengröße beziehen sich auf die für das Gerät vorgegebene Messgenauigkeit von ± 15 nm. Die Standardabweichung der einzelnen Messreihen war in allen Fällen deutlich geringer.

Die entsprechende Versuchscharge ist in der obenstehenden Grafik rot markiert. Von dieser Versuchscharge wurde mit Unterstützung eines Pigmentherstellers eine größere Pigmentmenge für weitere Versuche angefertigt, im folgenden Dekorpigment B genannt. Abbildung 40 und Tabelle 9 zeigen die Teilchengrößenverteilungen bzw. die mittlere Teilchengröße D(50) von Dekorpigment A und B im Vergleich zum Lackpigment A.

Tabelle 9: Mittlere Teilchengrößenverteilung der geprüften Dekorpigmente im Vergleich zum Lackpigment

Pigmenttyp	Dekorpigment A	Dekorpigment B	Lackpigment A
D(50) (μm)	$0,65 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,02$

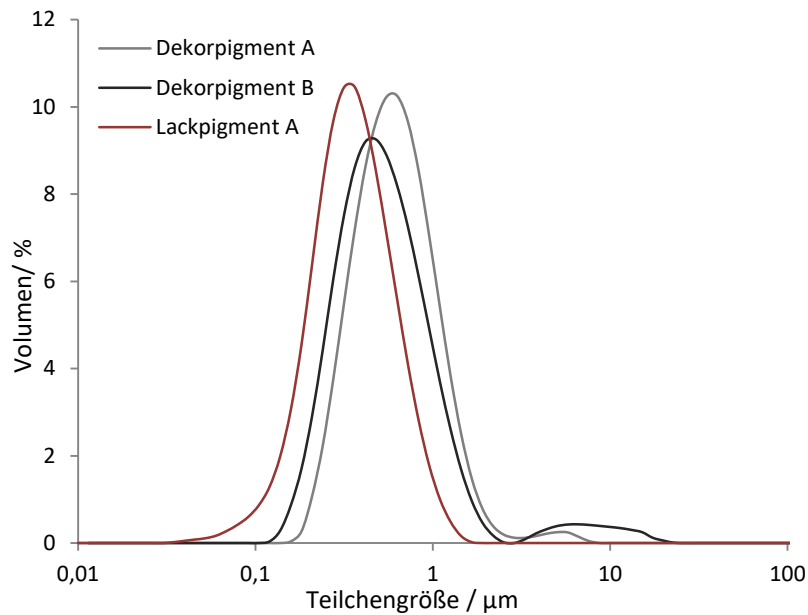


Abbildung 40: Teilchengrößenverteilung von Dekorpigment A und B zum im Vergleich zum Lackpigment A

Abbildung 41 zeigt schematisch, wie stark die Streuwirkungsquerschnitte (grau) der Titandioxidprimärpartikel (weiß) bedingt durch die Ausgangsverteilung der drei Pigmenttypen bereits überlappen. Der Überlapp der Streuquerschnittsflächen ist bei gleicher Anzahl von Primärpartikeln ein Maß für den Verlust des Streupotentials und ist hier vereinfachend nur zweidimensional dargestellt. In die dritte Raumrichtung potenzieren sich entsprechend die Unterschiede der Streuquerschnittsflächen.

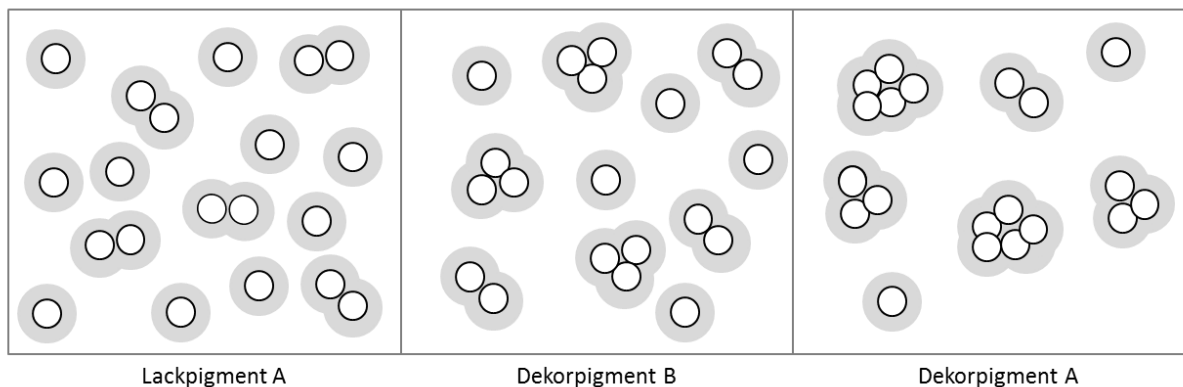


Abbildung 41: Schematische Darstellung der Ausgangsverteilung von Dekorpigment A, B und Lackpigment und die daraus resultierende Überlappung der Streuquerschnitte (grau)

Um den Einfluss der Ausgangsteilchengröße des TiO_2 -Pigmentes auf die Opazität eines Dekorlaminates zu überprüfen, wurden die drei beschriebenen Pigmenttypen Dekorpigment A, B und Lackpigment A nach der in Kapitel 7.2. beschriebenen Methode und Rezeptur in ein Dekorpapier eingebaut und zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Dekorlaminaten wie in Kapitel 7.4.1 beschrieben gemessen und als Funktion des Pigmentgehaltes ausgewertet (s. Abb. 42).

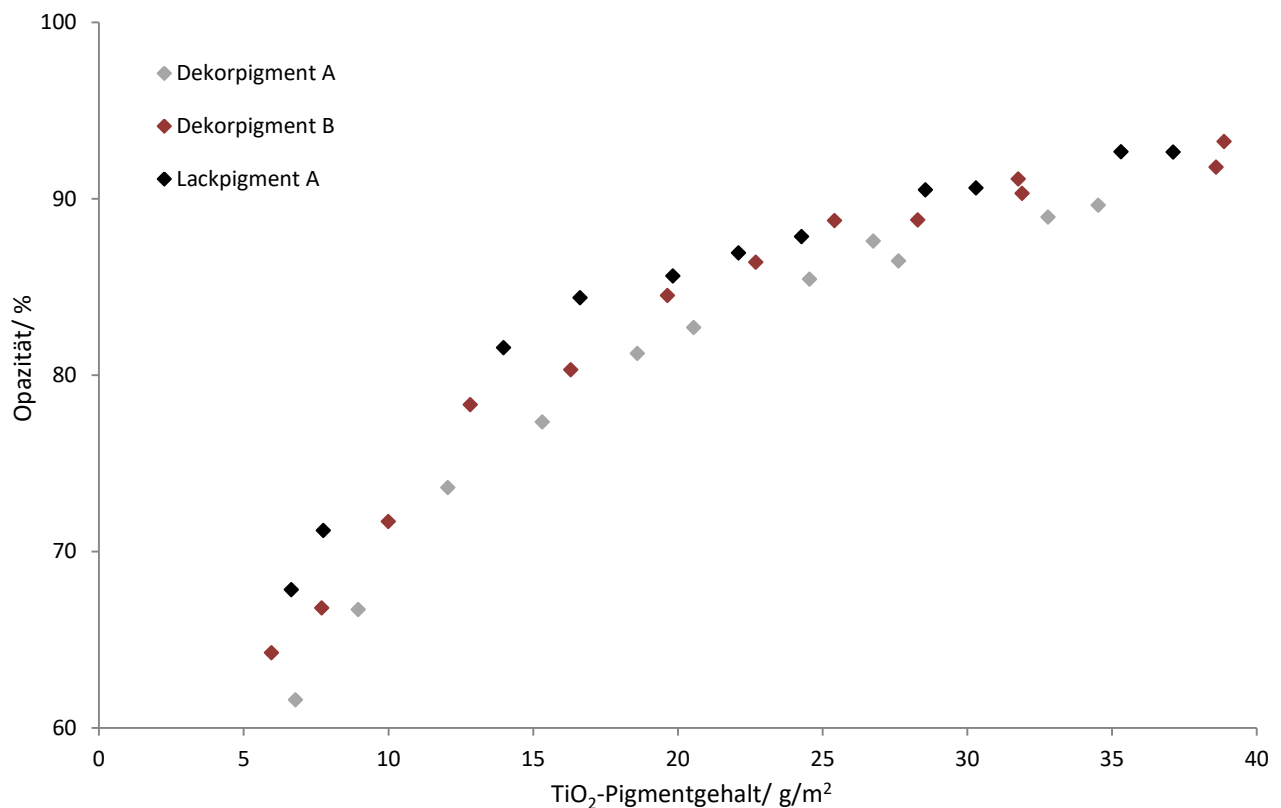


Abbildung 42: Opazität von Dekorlaminaten in Abhängigkeit des TiO₂-Gehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A, Dekorpigment B und Lackpigment A.

Wie in Abbildung 42 erkennbar ist, findet sich in den Opazitätsverläufen der drei Pigmente eine Abhängigkeit der Effizienz von der mittleren Teilchengröße des jeweiligen Pigmentes. Je kleiner die Teilchengröße des Pigmentes ist, desto geringer ist tendenziell der Pigment-Bedarf für eine vergleichbare Opazität. Im Bereich niedriger Pigment-Gehalte bis etwa 15g/m² ist der Unterschied aller drei Pigmenttypen signifikant, mit steigendem Aschegehalt nähern sich die Kurven von Dekorpigment B und Lackpigment A aneinander an, sodass der Unterschied nicht mehr signifikant ist. Im Bereich geringer Aschegehalte ist davon auszugehen, dass der Anteil der vereinzelt auf der Faser vorliegenden TiO₂-Pigmente vergleichsweise groß ist, wie auch die REM-Aufnahmen in Kapitel 5.1.2 belegen. Entsprechend hat die Ausgangsteilchengröße hier einen starken Einfluss auf die Opazität. Mit steigender TiO₂-Menge verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der Agglomerate in den Pigmentzwischenräumen (vgl. Kap. 5.1.2.), sodass die Ausgangsteilchengröße der Pigmente nicht mehr entscheidend ist, da die Pigmente ohnehin in großen Agglomeraten eingebaut werden. Aus diesen Ergebnissen lässt sich festhalten, dass eine Optimierung der Ausgangsteilchengröße des TiO₂-Pigmentes allein keinen großen Vorteil hinsichtlich der Opazität im Bereich der für Dekorpapier relevanten hohen Pigmentgehalte liefert. Um den Vorteil der optimierten Teilchengrößenverteilung auszuschöpfen, müssen die Pigmente auch innerhalb der Agglomerate auf Abstand gehalten werden. Das soll im Folgenden durch den Einbau eines Extenders gewährleistet werden.

5.3. Mechanische Abstandshaltung der Titandioxidpigmente im Dekorpapier

Wie in Kapitel 4.4.4. erläutert, bietet das Konzept der mechanischen Abstandshaltung durch einen Extender eine Möglichkeit, die TiO_2 -Pigmente effektiv zu vereinzeln und so das maximale Streupotential auszuschöpfen. Dieser Ansatz soll daher auf die Dekorpapierherstellung übertragen werden. Die Betrachtung der Pigmentverteilung in Dekorpapier zeigt, dass die TiO_2 -Pigmente in großen Agglomeraten auf den Faseroberflächen aufliegen, da sie nur so im Blattbildungsprozess retentiert werden können. Eine vollständige Ausnutzung des freien Volumens innerhalb der Faserzwischenräume ist nicht möglich, da im Dekorpapier noch kein Binder vorhanden ist, um die Pigmente zu fixieren. Der Eintrag des Imprägnierharzes erfolgt erst in der Weiterverarbeitung des Dekorpapieres. Um die TiO_2 -Pigmente (weiß) innerhalb der Pigmentansammlungen im Dekorpapier auf Abstand zu halten, kann aber ein Extender (grau) eingebaut werden, wie in Abbildung 43 schematisch dargestellt.

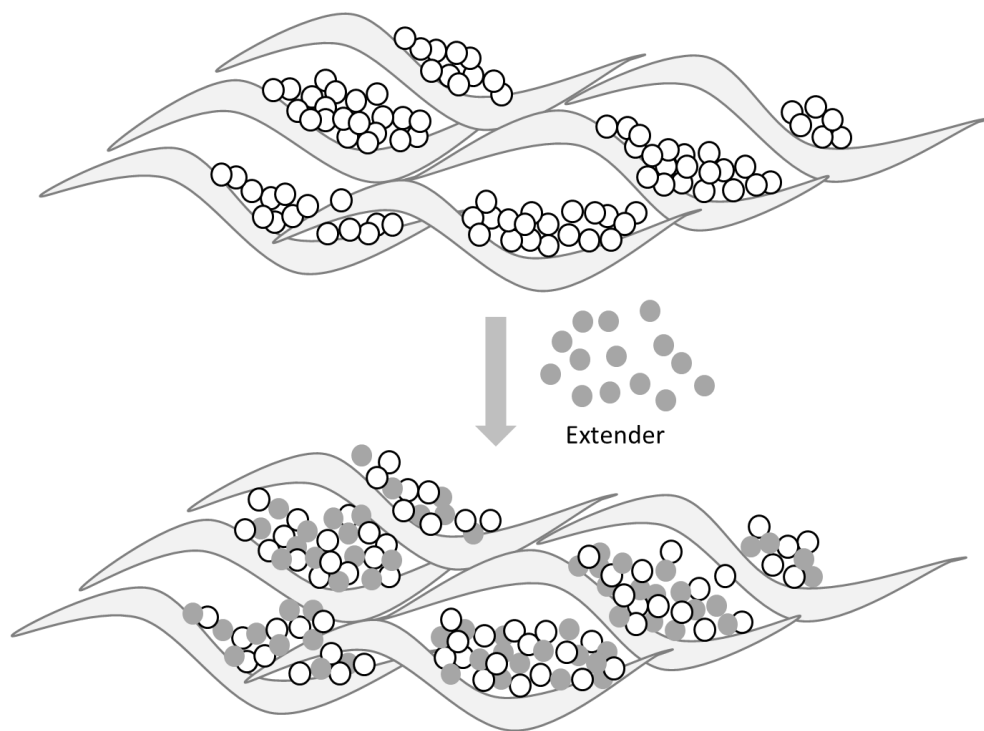


Abbildung 43: Schematische Darstellung der Abstandshaltung der TiO_2 -Pigmente (weiß) durch einen Extender (grau) im Fasergefüge (hellgrau) des Dekorpapieres

Im Folgenden werden grundlegende Experimente zum Einbau von Extendern im Dekorpapier beschrieben, die zunächst die Übertragbarkeit der Maßnahme zeigen sollen. Es muss ein für Dekorpapier geeignetes Extendermaterial als Modellsubstanz gefunden werden, anhand dessen die verschiedenen Einflussfaktoren wie Teilchengröße des Extenders, Extendermenge und Teilchengröße des TiO_2 -Pigmentes auf die TiO_2 -Effizienz überprüft werden sollen.

5.3.1. Extenderscreening

Im Rahmen von Vorarbeiten wurden eine breite Auswahl handelsüblicher Extendermaterialien hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Streueffizienz der TiO_2 -Pigmente im Dekorpapier und ihrer Kompatibilität mit dem Dekorpapierherstellungsprozess geprüft, um eine geeignete Modellschubstanz zu identifizieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Ein Extendermaterial für weiße Dekorpapiere sollte zunächst ungiftig, farbneutral, verarbeitbar in wässrigen Milieus bei den neutralen pH-Randbedingungen der Dekorpapierherstellung und verfügbar in einer TiO_2 -ähnlichen Teilchengrößen und Partikelform sein.

Als geeignete Modellschubstanzen haben sich im ersten Screening Boehmit, gefälltes Calciumcarbonat und gefälltes Aluminiumsilikat herausgestellt. Alle drei Materialien liefern einen hohen Weißgrad, sind nicht toxisch und verfügbar in verschiedenen Teilchengrößen.

Beim Boehmit handelt es sich um Aluminiumoxidhydroxid, einer wasserarmen Modifikation des Aluminiumhydroxides. Es wurde ausgewählt, da es eine ähnliche Oberflächenchemie aufweist wie die üblicherweise mit Aluminiumverbindungen beschichteten Dekor-Pigmenttypen. Im Vergleich zu Aluminiumtrihydrat hat es eine weit geringere Pufferwirkung und ist somit kompatibler mit den pH-Werten der Dekorpapierherstellung. Aluminiumoxid in der Korundmodifikation ist wegen seiner Weiße und chemischen Stabilität ebenfalls gut als Extender geeignet. Auf Grund seiner hohen Härte führt es aber zu massiven Abrieb in den Dispergierwerkzeugen und damit zur Verschmutzungen der Füllstoffdispersion, sodass für Laboruntersuchungen die Wahl auf Boehmit fiel.

Gefälltes Calciumcarbonat wurde ebenfalls in die Auswahl aufgenommen, da es ein breites Spektrum an Partikelgrößen und Partikelmorphologie bietet.

Gefällte Natrium-Aluminiumsilikate (im Folgenden vereinfachend Aluminiumsilikate genannt) werden durch Fällung einer wässrigen Alkalisilikatlösung mittels Aluminiumsulfat und Schwefelsäure hergestellt. Dabei entstehen zunächst kolloidale Primärpartikel mit einem Durchmesser von 50 bis 100nm. Im Zuge der anschließenden Trocknung agglomerieren diese Primärpartikel zu großen Agglomeraten, welche je nach Anwendung auf eine Teilchengrößen von 1 bis $40\mu\text{m}$ vermahlen werden.³¹ Die Aluminiumsilikate stellen daher in der Regel große „Partikel“ aus einem porösen Netzwerk aus nanometergroßen Primärpartikeln dar. Dies führt zu einer geringen Dichte, die auf Grund der Lufteinschlüsse weit niedriger ist als die materialspezifische Dichte von Aluminiumsilikat. Da zur Abstandshaltung letztlich Volumen eingebaut werden muss, ist dieses Material besonders interessant.

Tabelle 10: Übersicht kommerziell verfügbarer Extendermaterialien und ihrer Teilchengröße und Form sowie der Kompatibilität mit der Dekorpapierherstellung

Rohmaterial	Chemische Zusammensetzung	Teilchenform und -größe (lt. Hersteller)	Kompatibilität mit Dekorpapier
Melamin-Formaldehydharz-Kugeln	$(C_3N_6(CH_3)_3)_n$	Sphärisch, $0,1\mu m$	Starkes Aufschwimmen/ lässt nicht gleichmäßig in die Fasersuspension einarbeiten
Acrylat-Styrol-Copolymer-Latex-Hohlkugelpigmente		Sphärisch, $0,3\mu m$	Starke Schaum- /Schlierenbildung, lässt nicht gleichmäßig in die Fasersuspension einarbeiten
Calcium-Silikat-Hydrat	$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$	Nadelförmig, $1-10\mu m$	Extrem hohe Alkalinität (pH 12), Papierherstellung im neutralen pH-Bereich nicht möglich
Kieselgur	SiO_2 amorph	Unregelmäßig, $10-30\mu m$	Starke bräunliche Eigenfarbe, Für weiße Dekorpapiere nicht geeignet
Christobalit	SiO_2 kristallin	Unregelmäßig, $1-2,5\mu m$	Stäube gesundheitsschädlich, Einsatz im Dekorpapier verboten
Aluminiumhydroxid	$Al(OH)_3$	Unregelmäßig, $1-2\mu m$	Hohe Alkalinität, Papierherstellung im neutralen pH-Bereich nicht möglich
Bariumsulfat	$BaSO_4$	$0,7\mu m$	Schwermetallhaltig, Einsatz im Dekorpapier verboten
Kaolin	$Al_4[(OH)_8 Si_4O_{10}]$	$2,5\mu m$	Gräuliche bis gelbliche Eigenfarbe, Für weiße Dekorpapiere nicht geeignet
Pyrogenes Siliciumdioxid	SiO_2 amorph	$<0,1\mu m$ Primärstruktur	Extrem große BET-Oberfläche, hoch adsorptiv gegenüber NFM: Für Dekorpapiere nicht geeignet
Gefällte Natrium-Aluminiumsilikate	$(SiO_2)_x \cdot (Al_2O_3)_y \cdot (Na_2O)_n$	$0,3$ bis $10\mu m$	Hohe Weiße, kompatibel
Calciumcarbonat	$CaCO_3$	Abh. von Modifikation	Hohe Weiße, kompatibel
Boehmit	$AlO(OH)$	Unregelmäßig, ab $0,3\mu m$	Hohe Weiße, kompatibel

Die ausgewählten Extendermaterialien sollen zunächst in der Blattbildung geprüft werden. Der Einsatz erfolgt in Kombination mit dem Standard TiO₂-Pigment Dekorpigment A. Die Einsatzmenge des Extenders wird so gewählt, dass Dekorpigment A und Extender im gleichen Volumenverhältnis vorliegen. So ergibt sich mit der jeweiligen Dichte (s. Tab 11) der Materialien als Einsatzmenge ein Gewichtsanteil von 40% bzw. 41,6% für die Calciumcarbonat-Modifikationen Calcit bzw. Aragonit, 33,9w% für die Aluminiumsilikat-Typen und 42,2% für die Boehmit-Typen bezogen auf den Asche-Gesamteintrag.

Mit den jeweiligen Extendern wurden nach der in 7.2 beschriebenen Methode und Rezeptur Dekorpapiermuster hergestellt. Der Aschegehalt der Muster wurde wie in 7.2.2 beschrieben ermittelt. Anhand von Röntgen-Fluoreszenzanalyse der Papierasche wurde das Einbauverhältnis von Titandioxid und Extender im Papier an ausgewählten Mustern exemplarisch überprüft. Das Einbauverhältnis gibt im Rahmen der Messgenauigkeit das Einsatzverhältnis von TiO₂-Pigment und Extender bei der Blattbildung wieder, sodass für alle nachfolgenden Auswertungen das Einsatzverhältnis vereinfachend dem Extenderanteil im Papier gleichgesetzt wird. Bei der Bestimmung der Papierasche wurde der Glühverlust der Extendermaterialien berücksichtigt, das heißt die ermittelten Aschegehalte wurden entsprechend dem Einsatzverhältnis um einen Korrekturfaktor angepasst.

Tabelle 11: Dichte und Glührückstand (900°C) der geprüften Extendertypen³¹

Material	Dichte/ g/m ³	Glühverlust 900°C/ %
Dekorpigment A	4,1	<1
Calciumcarbonat Calcit	2,73	42±0,25
Calciumcarbonat Aragonit	2,93	42±0,25
Aluminiumsilikat A	2,1	14±0,25
Aluminiumsilikat B	2,1	11±0,25
Aluminiumsilikat C	2,1	18±0,25
Boehmit A und B	3	17±0,25

Die Dekorpapiermuster wurden, wie in 7.2.3 beschrieben, zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Lamine wurde gemäß 7.4.1. gemessen und als Funktion des Aschegehaltes bzw. des TiO₂-Pigmentgehaltes ausgewertet. Als Referenz dient hier die Standardblattbildung mit 100% Dekorpigment A ohne Extender.

Neben der Opazität wurden an ausgewählten Mustern weitere Papiereigenschaften wie Festigkeiten und Heiß-pH-Extrakt ermittelt. Zudem wurde gemäß der in 7.3.5. beschriebenen Methode die Formation, eine optische Ungleichmäßigkeit des Farbeindruckes, von A=sehr gleichmäßig bis D=sehr ungleichmäßig benotet. Für das Endprodukt Dekorlaminat ist es entscheidend, dass durch die

Dekorpapiere die gleiche Opazität erreicht wird, ohne die Weiterverarbeitbarkeit der Papiere zu beeinträchtigen. Verglichen werden die Papiereigenschaften der Muster mit Extender und der Referenz daher jeweils bei vergleichbarer Opazität im Dekorlaminat.

5.3.2. Calciumcarbonat

Es wurde eine Auswahl gefällter Calciumcarbonat-Typen mit einem hohen Weißgrad überprüft. Die vier Typen A, B, C und D unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Modifikation und Partikelgröße. Calciumcarbonate A, B und C sind ein rhomboedrische Calcite mit einer mittleren Teilchengröße lt. Hersteller von $0,3\mu\text{m}$ (A), $0,5\mu\text{m}$ (B) und $1,5\mu\text{m}$ (C). Calciumcarbonat D ist ein nadelförmiges Aragonit mit einer mittleren Teilchengröße von $0,3\mu\text{m}$. Mit den CaCO_3 -Typen wurden, wie oben beschrieben, Blätter gebildet, welche bezogen auf den Gesamtaschegehalt 40% (Calciumcarbonate A, B und C), bzw. 41,6% (Calciumcarbonat D) des Kalziumcarbonatextenders enthalten. In Abbildung 44 ist die Opazität der Dekorlamine mit den vier CaCO_3 -Extendervarianten als Funktion des Gesamtaschegehaltes dargestellt.

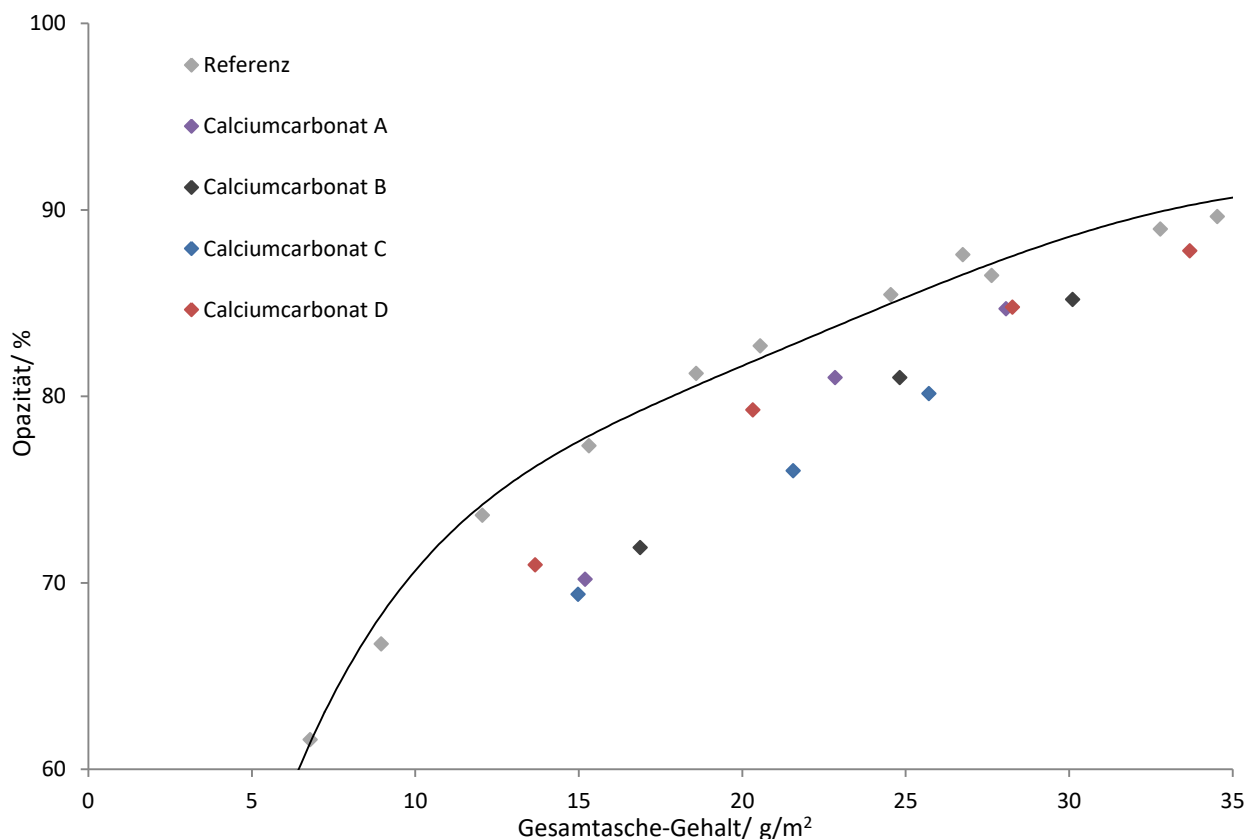


Abbildung 44: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit der Aschegehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A und verschiedenen Calciumcarbonat-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Standard-Blattbildung ohne Extender.

Hier zeigt sich, dass der Einsatz der Calciumcarbonatextender bei gleichem Gesamtaschegehalt gegenüber der Referenz mit 100% Titandioxidpigment zu einer geringeren Opazität führt. Der Opazitätsgewinn durch die Abstandshaltung kompensiert die zusätzliche Aschemenge durch den Extender hier nicht. In Abbildung 45 ist die Opazität in Abhängigkeit des jeweiligen Titandioxid-Gehaltes dargestellt, sodass der Effizienzgewinn durch den eingebauten Extender im Vergleich zur Referenz ohne Extender erkennbar ist. Für eine vergleichbare Opazität zeigen die Muster mit Extender A, B und D bei einer guten Formation einen deutlich geringeren TiO_2 -Bedarf (s. Tab. 12). Das gröbere Calciumcarbonat C zeigt nur in einem Messpunkt einen geringen Effizienzgewinn.

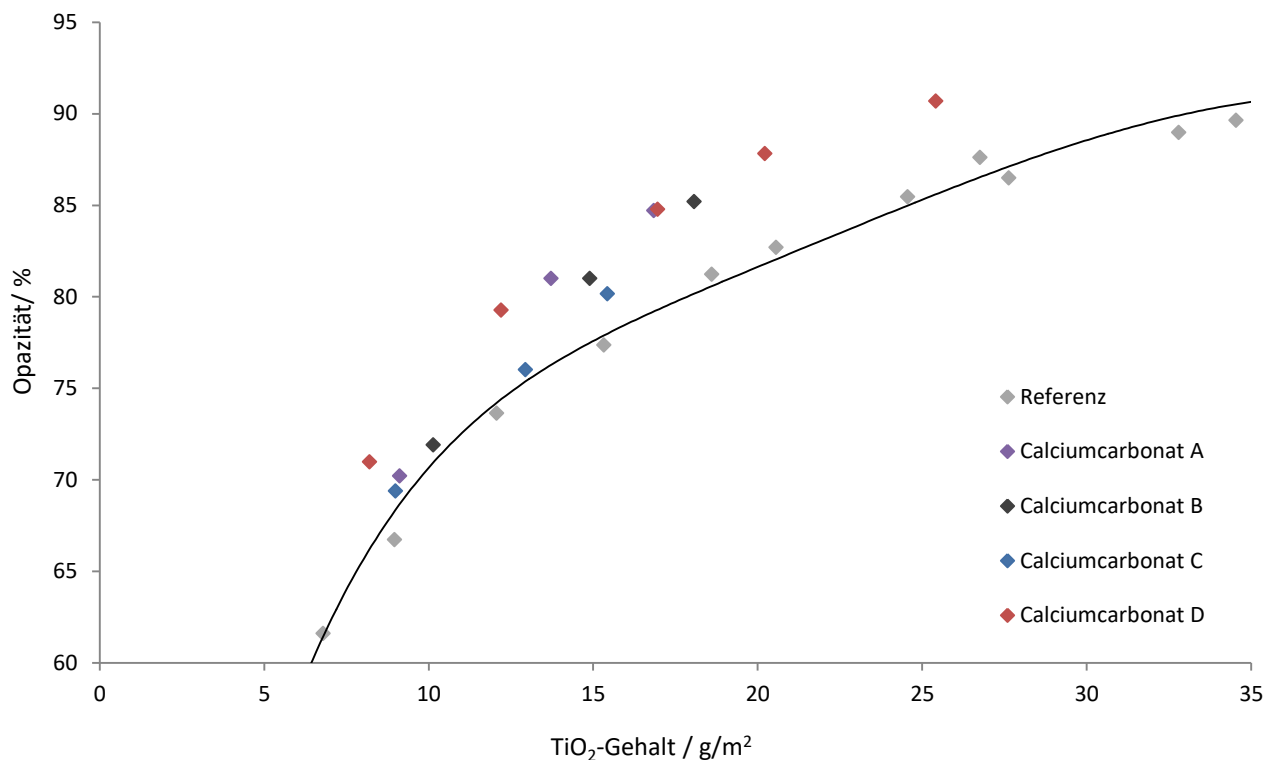


Abbildung 45: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Titandioxid-Gehaltes der Dekorpapiere. Dekorpigment A und verschiedenen Calciumcarbonat-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Referenz 100% Dekorpigment A ohne Extender.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihen mit Calciumcarbonat-Extendern A, B und D

Extender	Opazität/ %	TiO_2 -Bedarf/ g/m^2	Formation/ Note	Heiß-pH- Extrakt
Calciumcarbonat A	$85 \pm 0,5$	16,8	A	$8,8 \pm 0,5$
Calciumcarbonat B	$85 \pm 0,5$	18,1	A	$8,8 \pm 0,5$
Calciumcarbonat C	$85 \pm 0,5$	21	A	$8,9 \pm 0,5$
Calciumcarbonat D	$85 \pm 0,5$	17	A	$8,9 \pm 0,5$
Referenz	$85 \pm 0,5$	24,2	A	$6,8 \pm 0,5$

Durch Einsatz der großen Menge Calciumcarbonat wurde der pH-Wert der Papiersuspension aus Zellstoff, Pigment und Extender massiv erhöht. Durch die hohe Pufferkapazität des Calciumcarbonates ist eine Blattbildung im neutralen pH Bereich nicht möglich. Der alkalische pH-Wert in der Blattbildung führt zu einer Erhöhung der Heiß-pH Extraktes der Papiere (siehe Tab. 12), welcher für Dekorpapier durch die Weiterverarbeitung mit säurehärtenden Imprägnierharzen limitiert ist.

Die Vernetzung der Harze erfolgt in der Regel durch wärmeaktivierte, saure Verbindungen. In saurer Umgebung setzt das Calciumcarbonat so während der Verpressung gasförmiges CO₂ frei. Die freigesetzten Bläschen hinterlassen offene Stellen an der Oberfläche der Lamine oder aber verbleiben als Lufteinschlüsse in den Laminaten, was in Form optischer Fehlstellen mit beschränkter Druckfestigkeit erkennbar wird. Darüber hinaus steht die Säure nach Abreaktion mit dem Calciumcarbonat nicht mehr für die Harzkatalyse zur Verfügung, sodass die Aushärtung verzögert oder gehindert wird. Daher ist Calciumcarbonat als Extender im Dekorpapier trotz des positiven Einflusses auf die TiO₂-Effizienz nicht geeignet.

5.3.3. Gefällte Aluminiumsilikate

Neben den Calciumcarbonat-Extendern wurden drei gefällte Aluminiumsilikate mit unterschiedlicher Teilchengröße auf ihre Eignung als Extender untersucht. Aluminiumsilikat A hat laut Hersteller eine mittlere Teilchengröße von 0,2µm, Aluminiumsilikat B von 2,3µm und Aluminiumsilikat C von 5,5µm. Wie auch in 5.3.2. wurde die Einsatzmenge der Aluminiumsilikat Extender so gewählt, dass sich bezogen auf den Gesamtaschegehalt ein 1:1-Volumenverhältnis von Aluminiumsilikat zu TiO₂-Pigment ergibt. Analog zu 5.3.2. wurden entsprechend Blätter gebildet, welche bezogen auf dem Gesamtaschegehalt 33,9 wt-% des Aluminiumsilikates A, B oder C enthalten, und zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Dekorlamine ist in Abbildung 46 in Abhängigkeit der Gesamtasche dargestellt.

Auf Grund der geringeren Dichte der Aluminiumsilikate ist die erforderliche Extendermenge zur Einstellung eines 1:1-Volumenverhältnisses zum Titandioxidpigment deutlich geringer als bei den Calciumcarbonat Extendern. In Folge dessen ist der Verlauf der Opazität in Abhängigkeit Gesamtasche mit der Referenz ohne Extender fast vergleichbar, da die zusätzliche Extendermenge durch den Effizienzgewinn nahezu kompensiert wird.

Zur Überprüfung der TiO₂-Effizienzsteigerung wird auch hier zusätzlich die Opazität als Funktion des TiO₂-Pigmentgehaltes ausgewertet (s. Abb. 47)

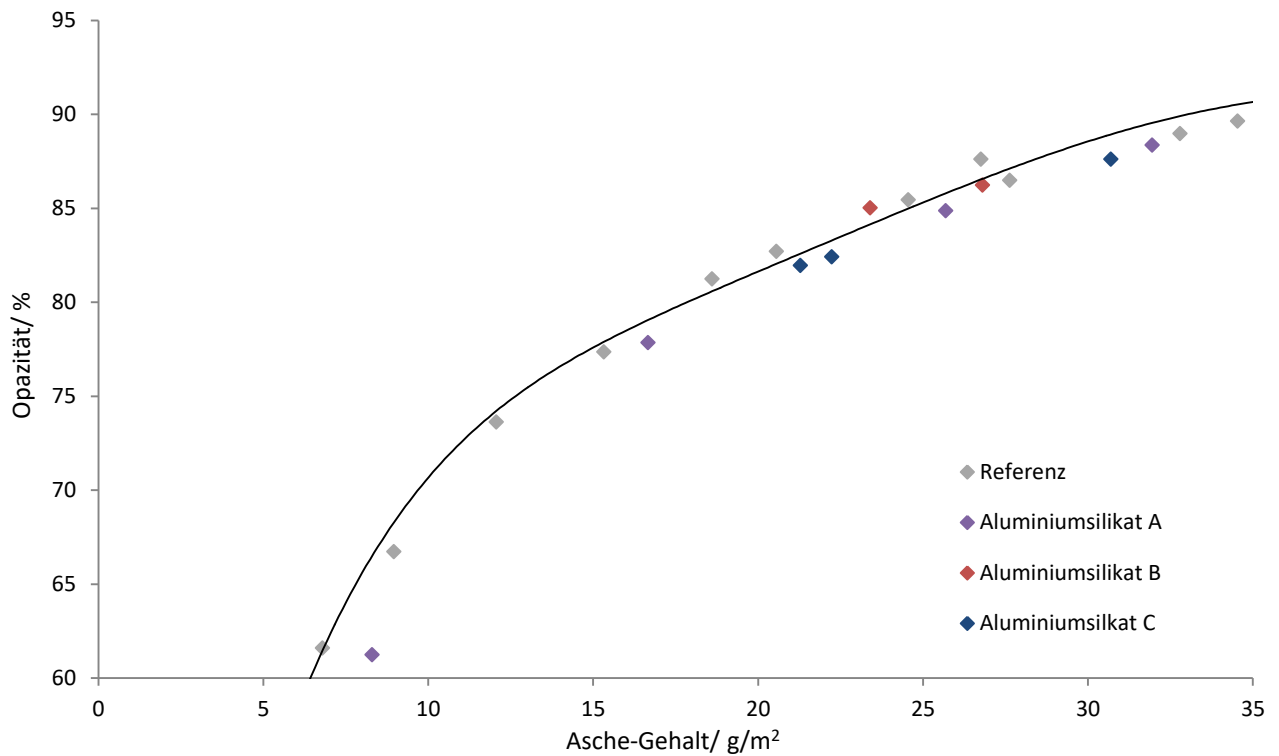


Abbildung 46: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Dekorpigment A mit verschiedenen Aluminiumsilikat-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Referenz 100% Dekorpigment A ohne Extender.

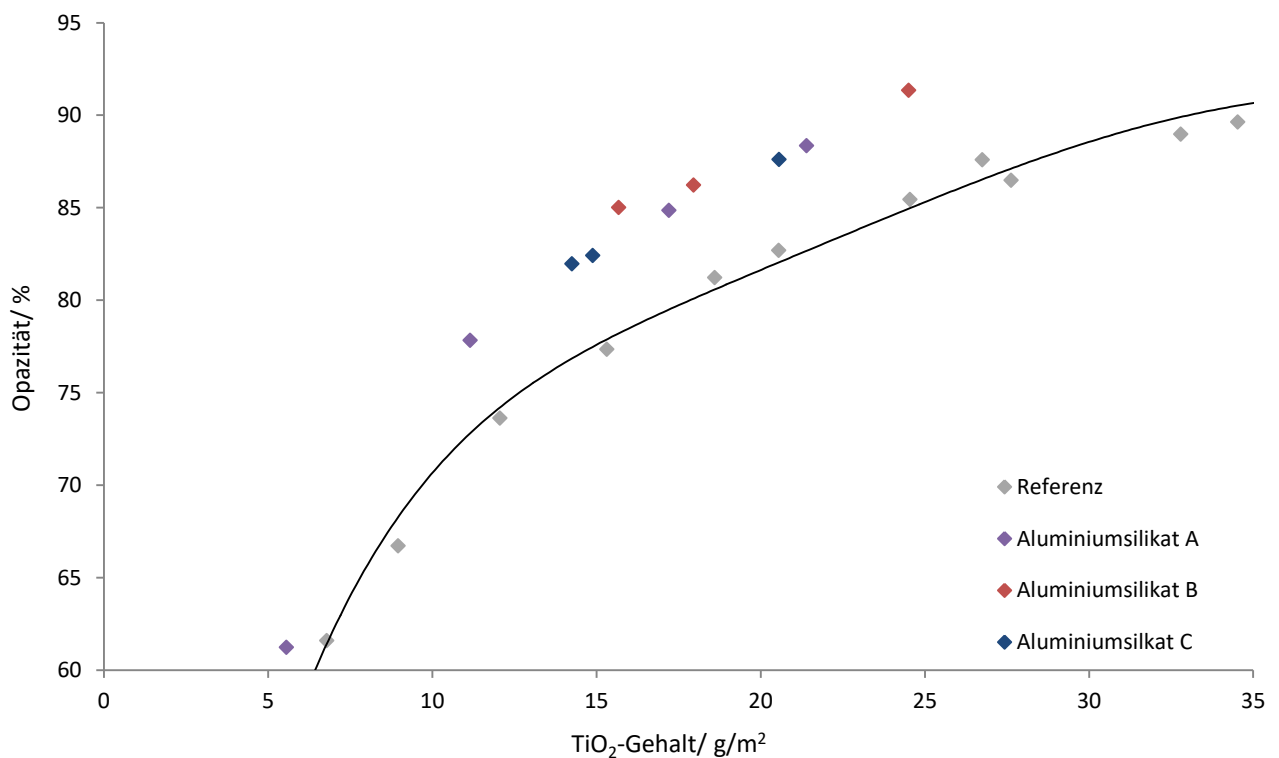


Abbildung 47: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Titandioxid-Gehaltes der Dekorpapiere. Dekorpigment A mit verschiedenen Aluminiumsilikat-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Referenz 100% Dekorpigment A ohne Extender.

Auch mit den Aluminiumsilikaten lässt sich im Vergleich zur Referenz ohne Extender ein deutlicher Effizienzgewinn erzielen (siehe auch Tab. 13). Die drei geprüften Aluminiumsilikate zeigen hier vergleichbare Ergebnisse, Aluminiumsilikat C liefert tendenziell eine geringfügig höhere TiO_2 -Effizienz als A und B, jedoch kaum signifikant. Eine Abhängigkeit der TiO_2 -Effizienz von der Teilchengröße der Extender wie für die Calciumcarbonate lässt sich hier nicht unmittelbar ableiten. Es muss dabei aber bedacht werden, dass die Aluminiumsilikate nicht als massive Partikel der oben genannten Teilchengröße vorliegen, sondern wie zuvor beschrieben in Form großer poröser Aggregate sehr kleiner Primärpartikel. Es ist denkbar, dass diese Aggregate bei der Dispergierung aufbrechen oder Titandioxid in die Struktur eingebaut wird, sodass die eigentliche Teilchengröße für die Extenderwirkung wenig ausschlaggebend ist.

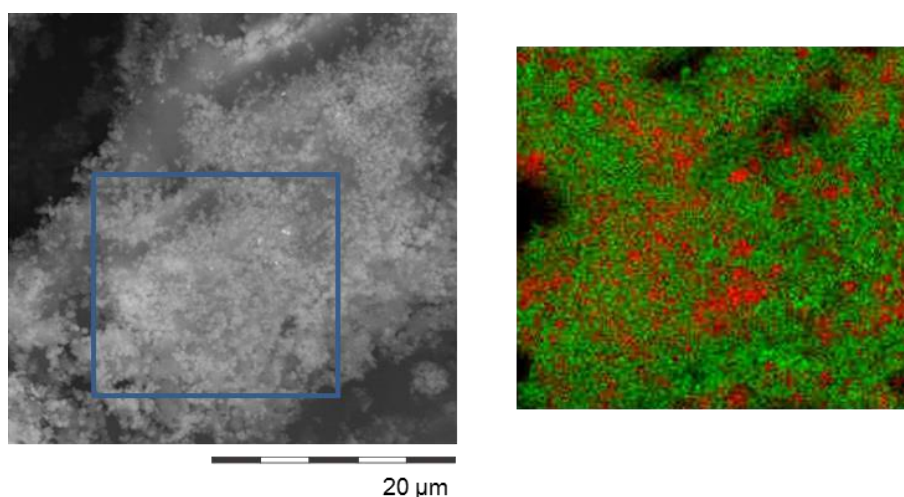


Abbildung 48: REM (links) und EDX –Untersuchungen (rechts) eines Dekorpapiermusters mit Dekorpigment A und 33,9% Aluminiumsilikat C. Die EDX-Messung bildet den in der REM-Aufnahme blau markierten Bereich ab. In der EDX-Messung ist Ti rot und Si grün dargestellt.

REM und EDX -Untersuchungen eines Papiermusters mit 33,9% Aluminiumsilikat C (Abb. 48) stützen diese These, da sie eine höhere Mischgute von TiO_2 -Pigment (rot) und Aluminiumsilikat (grün) zeigen, als die Teilchengröße des Aluminiumsilikates erwarten ließe. Auf Grund der geringen Dichte wäre Aluminiumsilikat daher ein sehr vielversprechendes Extender-Material.

Allerdings muss hier angemerkt werden, dass die Formation stark negativ beeinflusst wurde. Die Formationsstörungen verstärken sich mit abnehmender Teilchengröße und sind zum Teil derart stark ausgeprägt, dass eine flächendeckende Opazität nicht mehr gegeben ist. Darüber hinaus führt der Einbau des Aluminiumsilikates zu einer massiven Reduktion der Papierfestigkeiten. Die Papiere stauben und brechen, sodass sie kaum bis gar nicht weiterverarbeitbar sind. Für eine Weiterverarbeitung der Papiere ist basierend auf Erfahrungswerten eine Trockenbruchlast (TBL) von $>10\text{N}/15\text{mm}$ und eine Nassbruchlast (NBL) $>5\text{N}/15\text{mm}$ erforderlich.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihen mit Aluminiumsilikat-Extendern A, B und C

Muster	Opazität/ %	TiO ₂ -Bedarf/ g/m ²	Formation/ Note	TBL/ N/15mm	NBL/ N/15mm
Aluminiumsilikat A	85±0,5	17,5	D	5,5	3,2
Aluminiumsilikat B	85±0,5	17,5	D	3,6	2,4
Aluminiumsilikat C	85±0,5	17,5	C	n. m.	n. m.
Referenz	85±0,5	24,2	A	32,3	6,8

Tabelle 13 zeigt die geringen die Trocken- und Nassbruchlasten mit den 3 Aluminiumsilikaten im Vergleich zur Referenz. Für systematische Untersuchungen zum Extendereinsatz sind gefällte Aluminiumsilikate daher sehr ungeeignet.

5.3.4. Aluminiumoxidhydroxid (Boehmit)

Als dritter Extendertyp wurde ein Boehmit A mit einer mittleren Teilchengröße von 0,3µm und ein Boehmit B mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm untersucht. Synthetisches Boehmit ist unter anderem ein Nebenprodukt der Aluminiumhydroxidherstellung, die unterschiedlichen Teilchengrößen ergeben sich laut des Herstellers durch unterschiedliche Mahlintensitäten.

Analog zu den beiden vorhergehenden Extendertypen wurde auch hier das Einsatzverhältnis bei den Blattbildungsversuchen so gewählt, dass das TiO₂-Pigment und der Extender in einem 1:1-Volumenverhältnis vorliegen. Da Boehmit die höchste Dichte der drei geprüften Substanzen hat, ist die Einsatzmenge mit 42,2wt-% vergleichsweise hoch.

Wie in den vorhergehenden Untersuchungen zum Calciumcarbonat und Aluminiumsilikat wurden auch hier Blätter gebildet, welche bezogen auf den Gesamtaschegehalt 42,2% Boehmit enthalten, und zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Dekorlaminat-Muster ist in Abbildung 49 in Abhängigkeit der Gesamtasche dargestellt.

Da die Einsatzmenge des Boehmit im Vergleich zu den beiden vorhergehenden Extendertypen sehr hoch ist, ist die Opazität in Abhängigkeit von der Gesamtaschemenge hier vergleichsweise niedrig, wie in Abbildung 50 erkennbar ist. Der Opazitätsverlauf der Muster mit Boehmit-Extender liegt deutlich unterhalb der Referenzkurve ohne Extender.

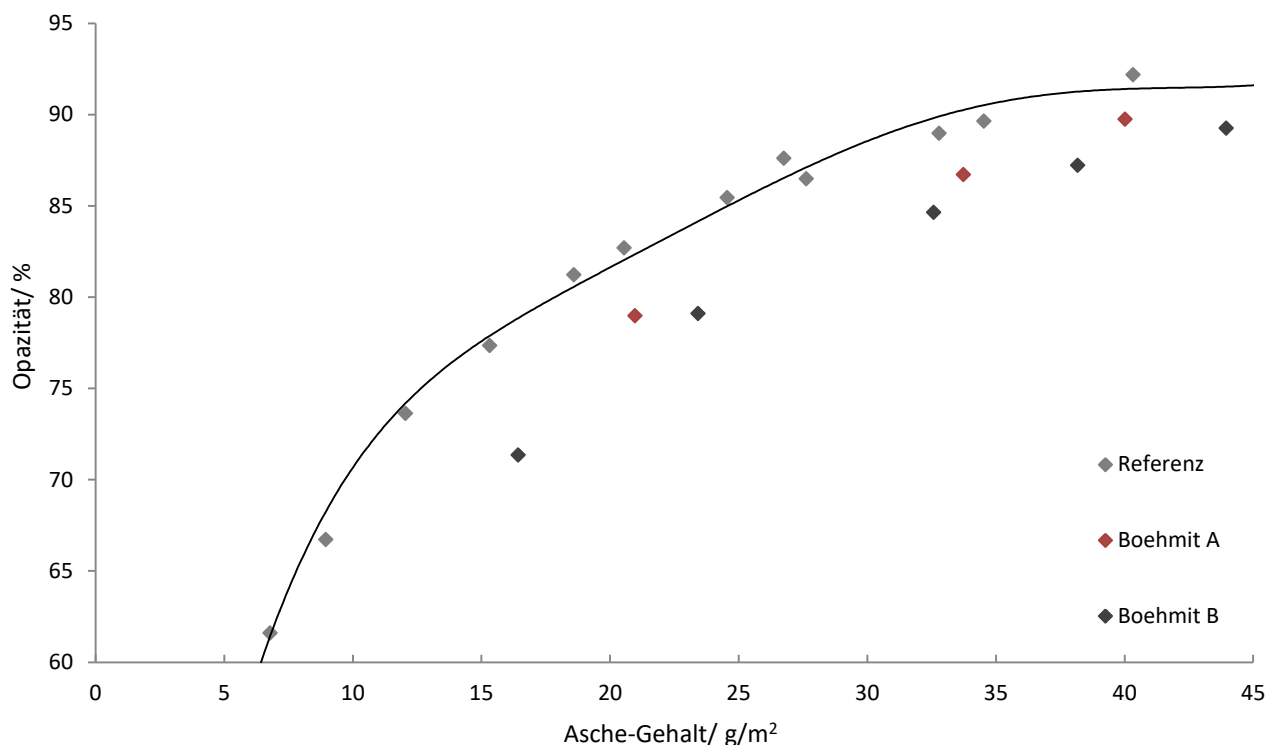


Abbildung 49: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A und verschiedenen Boehmit-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Standard-Blattbildung ohne Extender.

Wertet man die Opazität als Funktion des TiO_2 -Pigmentgehaltes aus, ist aber auch mit den beiden Boehmit-Typen ein signifikanter Effizienzgewinn erkennbar. Es lässt sich tendenziell, wie schon bei den Claciumcarbonat Extendern, eine Abhängigkeit der TiO_2 -Effizienzsteigerung von der Partikelgröße des Extenders zu erkennen. Mit beiden Boehmit-Typen zeigt sich eine deutliche Effizienzsteigerung, Festigkeiten und Formation werden nicht auffallend negativ beeinflusst, wie anhand der Messwerte in Tabelle 14 erkennbar ist. Hinsichtlich der pH-Randbedingungen der Papierherstellung ist das Material sehr kompatibel und gut verarbeitbar.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihen mit dem Extendern Boehmit A und B

Muster	Opazität/ %	TiO_2 -Bedarf/ g/m^2	Formation/ Note	TBL/ N/15mm	NBL/ N/15mm
Boehmit A	$85 \pm 0,5$	18,5	A	28,3	6,0
Boehmit B	$85 \pm 0,5$	19,5	A	26,4	5,8
Referenz	$85 \pm 0,5$	24,2	A	32,3	6,8

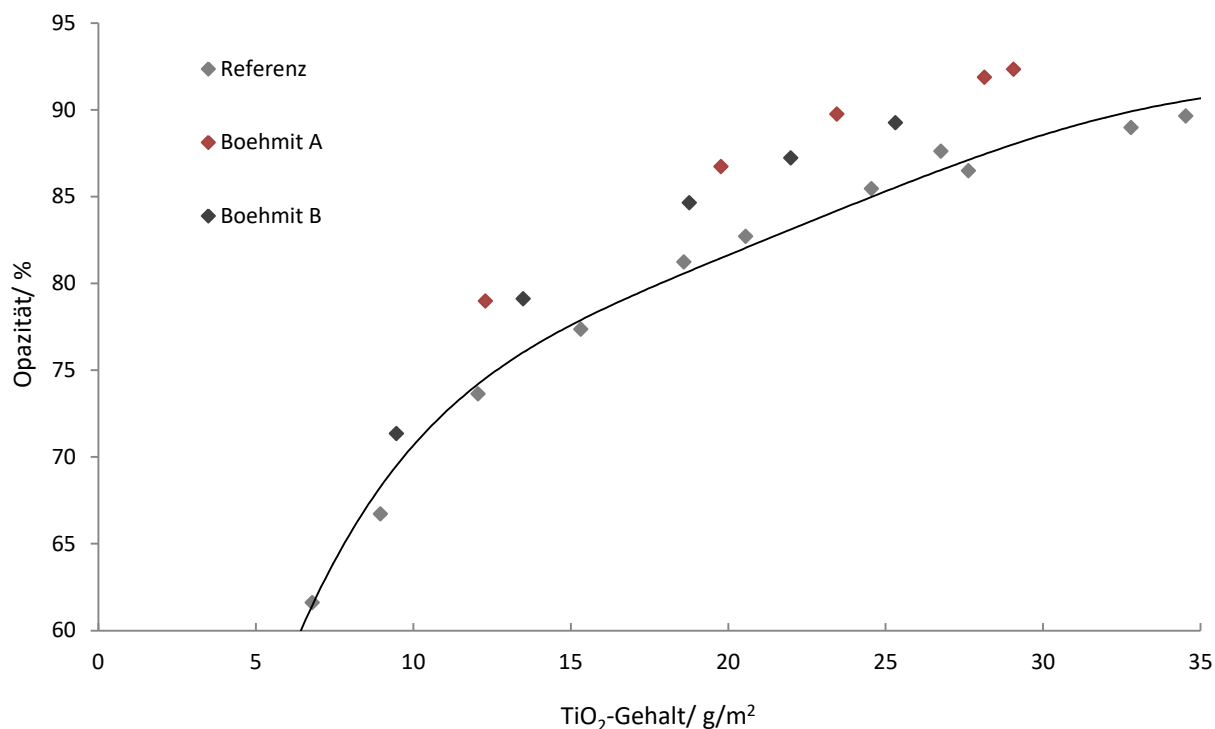


Abbildung 50: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Titandioxid-Gehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A und verschiedenen Boehmit-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Standard-Blattbildung ohne Extender.

In Tabelle 15 ist die durch die Extender erzielte TiO₂-Effizienzsteigerung gegenüber der Referenz ohne Extender für alle drei Versuchsreihen zusammengefasst. Dazu wurde auf Basis der Daten in Tabelle 12, 13 und 14 die Effizienzsteigerung für eine Opazität von 85% nach der untenstehenden Gleichung 19 berechnet.

$$TiO_2 - \text{Effizienzsteigerung (\%)} = \frac{TiO_2\text{Bedarf}_{Referenz} - TiO_2\text{Bedarf}_{Extender}}{TiO_2\text{Bedarf}_{Referenz}} * 100 \quad (\text{Glg. 19})$$

Tabelle 15: Vergleich der erzielten Effizienzsteigerung der geprüften Extendertypen für eine Opazität von 85%

Extendertyp	Effizienzsteigerung/ %
Calciumcarbonat A	30±2
Calciumcarbonat B	25±2
Calciumcarbonat C	13±2
Calciumcarbonat D	30±2
Aluminiumsilikat A, B und C	28±2
Boehmit A	26±2
Boehmit B	19±2

Die Effizienzsteigerung bei einem 1:1 Volumenverhältnis ist für alle Extendermaterialien mit vergleichbarer Teilchengröße von $\leq 0,5\mu\text{m}$ im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar. Durch das Extendermaterial an sich ergeben sich keine signifikanten Unterschiede.

Eine deutlich geringere Effizienz ergibt sich bei sehr großen Extenderpartikeln wie Calciumcarbonat C und Boehmit B. Eine Ausnahme bilden hier die Aluminumsilikate, die Gründe hierzu wurden bereits in 5.3.3. diskutiert.

Da Calciumcarbonat und Aluminiumsilikat aber Nachteile hinsichtlich der Verarbeitbarkeit bzw. Formation mit sich bringen, ist Boehmit als Extendersubstanz in den Randbedingungen der Dekorpapierherstellung am geeignetsten und wird daher als Modellsubstanz für die folgenden systematischen Untersuchungen zur Steigerung der TiO_2 -Effizienz durch Extender im Dekorpapier festgelegt.

5.3.5. Einfluss der Extendergröße auf die Opazität eines Dekorlaminates

Boehmit A und B basieren auf dem gleichen Ausgangsmaterial und werden lediglich unterschiedlich stark vermahlen. Beide Qualitäten weisen eine unregelmäßige Partikelform und eine breite Teilchengrößenverteilung auf, wie die REM-Aufnahmen in Abbildung 51 zeigen.

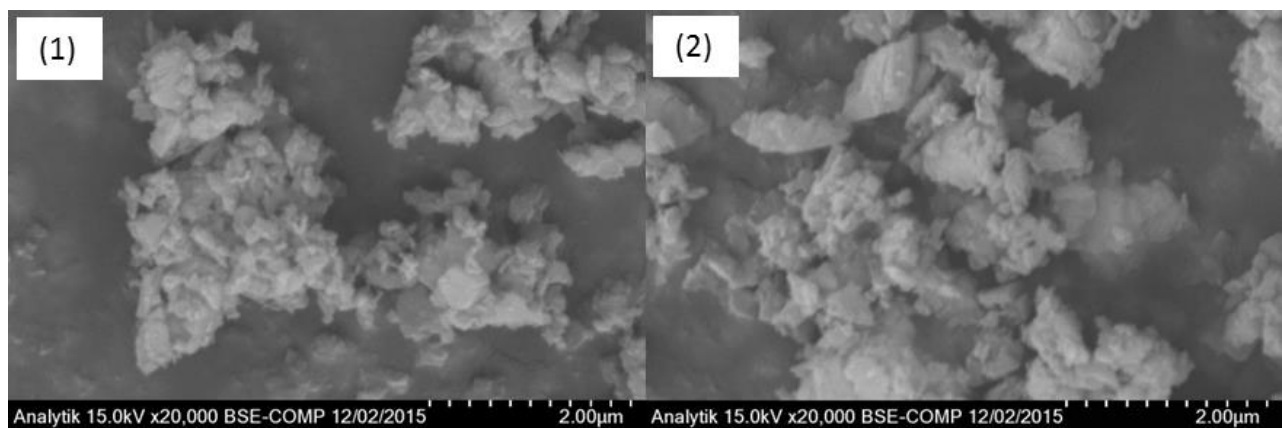


Abbildung 51: REM-Aufnahmen der beiden Boehmit-Typen A (rechts) und B (links)

Wie sich bereits in den ersten Blattbildungsversuchen mit den Boehmit- und auch mit den Calciumcarbonat-Extendern unterschiedlicher Größe (vgl. 5.3.2. und 5.3.4.) zeigte, ergibt sich in Übereinstimmung mit der Theorie (vgl. Kapitel 4.4.4.) auch für Dekorpapier mit kleinerer Teilchengröße des Extenders eine größerer Effizienzsteigerung bei gegebener TiO_2 -Menge. Ein Erklärungsansatz ist in Abbildung 52 schematisch dargestellt.

Grobe Extenderpartikel liefern viel überschüssiges Volumen, das einen größeren Abstand als die notwendigen $0,3\mu\text{m}$ generiert. Zwischen den Extenderpartikeln verbleiben große Hohlräume, in denen weiterhin TiO_2 Agglomerate Platz finden. Bei einer gegebenen Schichtdicke der Zellstoffmatrix wird

durch die Einbringung großer Extenderpartikel zudem das zur Verteilung der TiO_2 -Partikel zur Verfügung stehende Volumen stark reduziert.¹⁷ Ein Extender mit geringer Teilchengröße in der Größenordnung der TiO_2 Pigmente ermöglicht eine homogenere Durchmischung und damit eine effektivere Abstandshaltung. Das eingebrachte Volumen generiert den optimalen Abstand und bietet ein Netzwerk zur Einbettung der TiO_2 -Pigmente ohne Platz für größere TiO_2 -Agglomerate zu lassen.

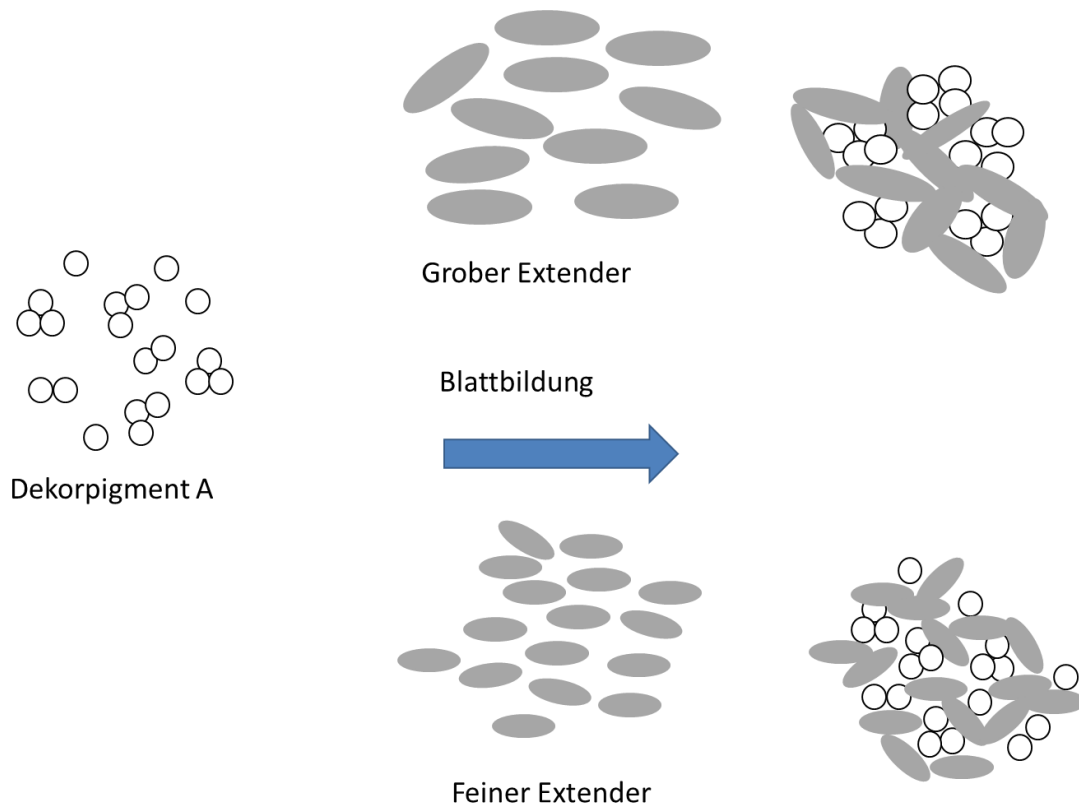


Abbildung 52: Schematische Darstellung der Unterschiedlichen Verteilungsgüte durch Blattbildung mit einem groben und einem feinen Extender

In Abbildung 53 wird dies durch REM-Aufnahmen von Mischungen eines TiO_2 -Pigmentes mit einem sehr großen, plättchenförmigen Extender (Kaolin, links) und einem kleinen Extender (Boehmit A, rechts) verdeutlicht. Hierzu wurden Tropfen der jeweiligen, nach der in 7.2.1. beschriebenen Methode hergestellten, TiO_2 -Extender-Dispersion auf einem REM-Probenträger eingetrocknet und untersucht. Die Extender lassen sich hier in beiden Fällen auf Grund ihrer Partikelform und der Graustufung von den weißen, runden TiO_2 -Pigmenten unterscheiden. Wie zuvor beschrieben, liefert der sehr große Extender keine nennenswerte Abstandshaltung der TiO_2 -Pigmente und stellt hauptsächlich ein Störvolumen dar, wohingegen sich mit dem kleineren Extender, eine deutlich homogenere Durchmischung und Abstandshaltung ergibt.

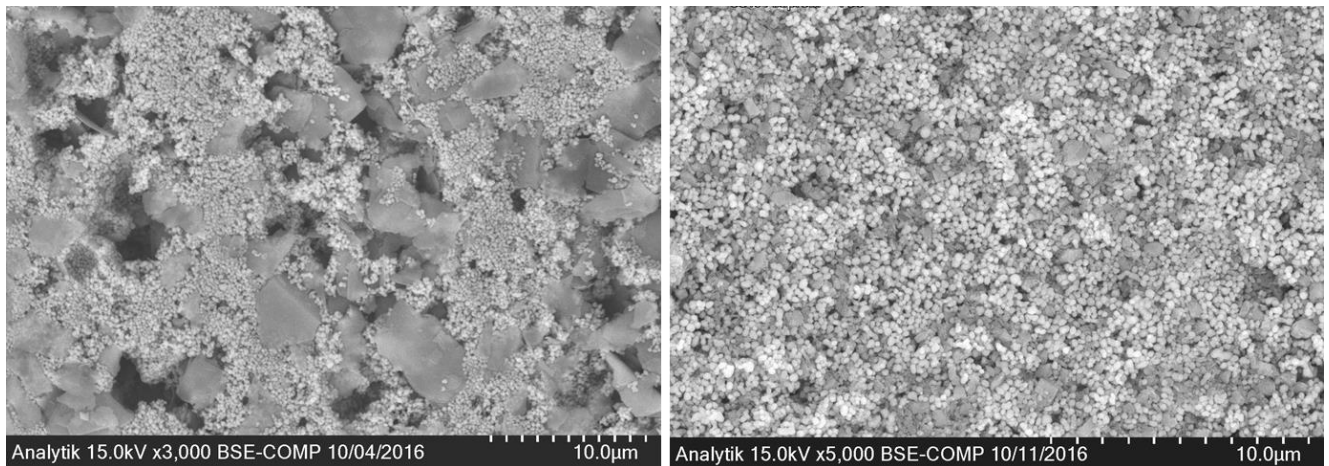


Abbildung 53: REM-Aufnahmen von Abmischungen des Dekorpigmentes B mit einem Extender mit sehr großer Partikelgröße (links) und sehr kleiner Partikelgröße (rechts) zur Veranschaulichung der Durchmischungsgüte von TiO_2 und Extender in Abh. der Extendergröße und der entsprechenden Abstandshaltung der TiO_2 -Pigmente.

Neben der mittleren Partikelgröße des Extender ist vor allem auch die Partikel-Morphologie für eine effektive Abstandshaltung entscheidend: Die weitläufig häufig als Extender eingesetzten Schichtsilikate wie Kaolin sind zur Abstandshaltung vergleichsweise ungeeignet, da sie durch ihr hohes Aspekt-Verhältnis zwar eine große Oberfläche generieren, auf denen die Pigmente angelagert werden können, beim Einbau in ein TiO_2 -Agglomerat aber durch die geringe Dicke keine wesentliche Abstandshaltung sicher stellen.

5.3.6. Einfluss des Deagglomerationsgrades des TiO_2 auf die Opazität eines Dekorlaminates

Um den Einfluss der Teilchengrößenverteilung des TiO_2 -Pigmentes zu überprüfen, wurde neben dem Standardpigment Dekorpigment A das Dekorpigment B eingesetzt, welches wie in 5.2. beschrieben, einen höheren Deagglomerationsgrad aufweist. Während Dekorpigment A kommerziell erhältlich ist, handelt es sich bei Dekorpigment B um eine Versuchstyp, welche speziell für diese Versuche angefertigt wurde.

Beide Pigmenttypen wurden jeweils im 1:1-Volumenverhältnis, das heißt mit 41wt-% Boehmit A eingesetzt. Mit der in 7.2. beschriebenen Methode und Rezeptur wurden Dekorpapiermuster hergestellt und zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität wird als Funktion des Titandioxid-Gehaltes ausgewertet, als Referenz dient jeweils die Standardblattbildung mit Dekorpigment A bzw. Dekorpigment B ohne Extender.

Wie in Abbildung 54 erkennbar ist, erhält man mit dem stärker deagglomerierten Dekorpigment B in Kombination mit Boehmit A eine höhere Titandioxid-Effizienzsteigerung, da es durch die geringere Ausgangsteilchengröße bessere Voraussetzungen für eine effektive Abstandshaltung durch einen Extender mit sich bringt.

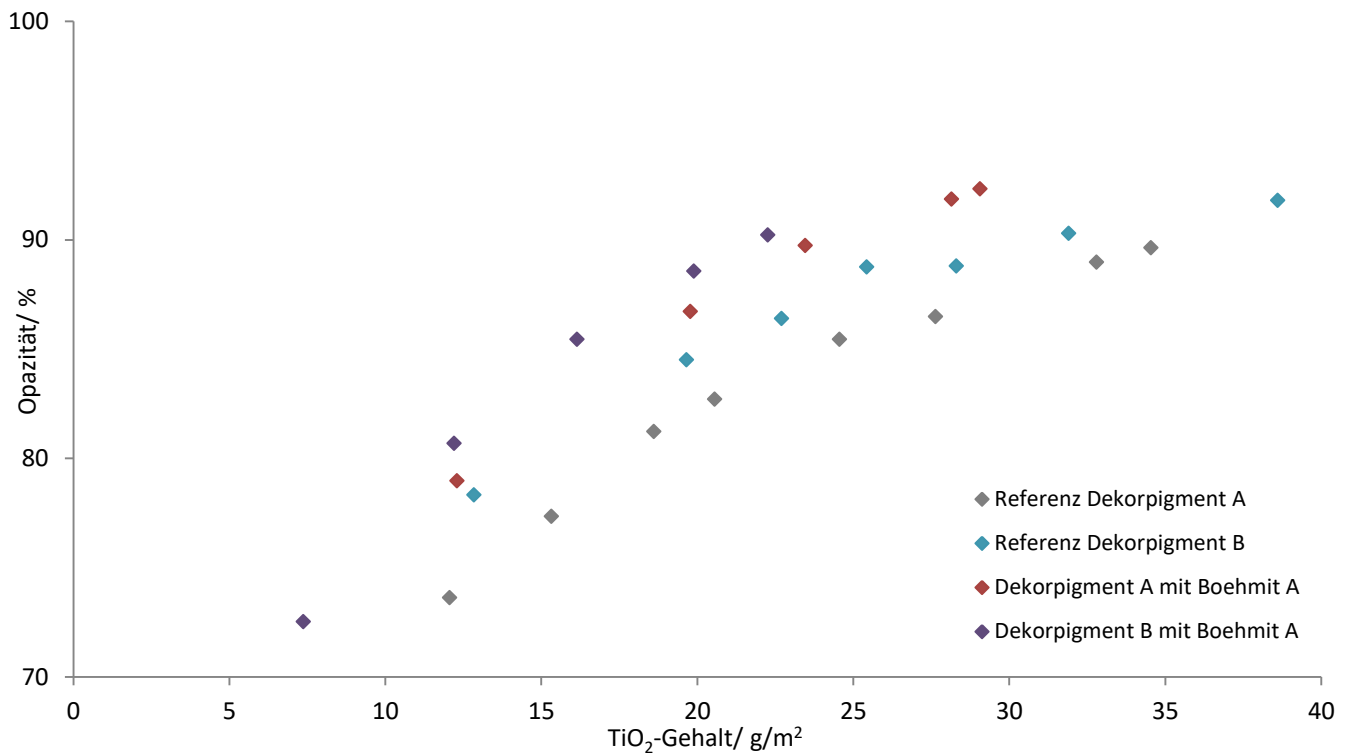


Abbildung 54: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Titandioxid-Gehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A und B in Kombination 41 wt-% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Standardblattbildung der jeweiligen Pigmente ohne Extender.

Werden die Pigmente (weiß) bereits in Form von kleinen Agglomeraten in das Dekorpapier eingetragen, können auch nur noch diese im Papier durch den Extender (grau) auf Abstand gehalten werden, wie in Abbildung 55 schematisch dargestellt.

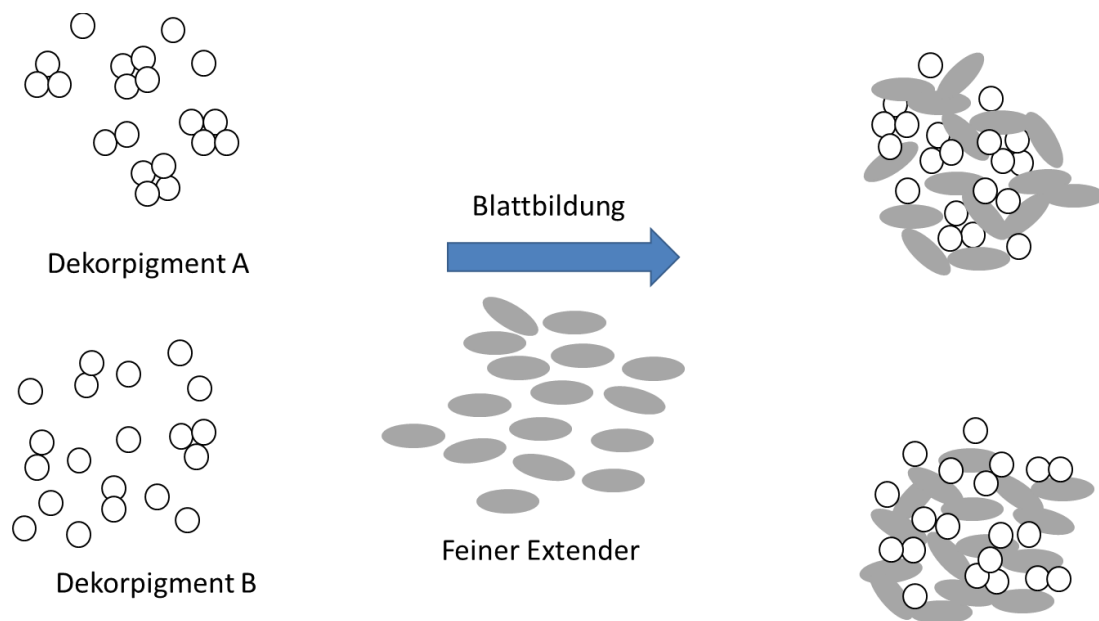


Abbildung 55: Schematische Darstellung der resultierenden Verteilungsgüte bei Einsatz eines Extenders mit TiO₂-Pigmenten mit unterschiedlichem Deagglomerationsgrad

Innerhalb der Agglomerate überlappen die Streuquerschnitte der TiO_2 -Primärpartikel und die Gesamtstreu kraft des Agglomerates ist gegenüber einem vereinzelt Primärpartikel bereits deutlich reduziert. Ein optimaler Ausgangszustand zur Erzielung der maximalen TiO_2 -Effizienz wäre der Theorie nach ein monodisperses TiO_2 -Pigment. In die Kombination mit einem Extender der gleichen Größenordnung und mit vergleichbarer Partikelmorphologie müsste dann innerhalb der Agglomerate in den Faserzwischenräumen in alle drei Raumrichtungen eine alternierende Reihenfolge von TiO_2 -Pigment und Extender eingestellt werden, wie Abbildung 56 schematisch zeigt.

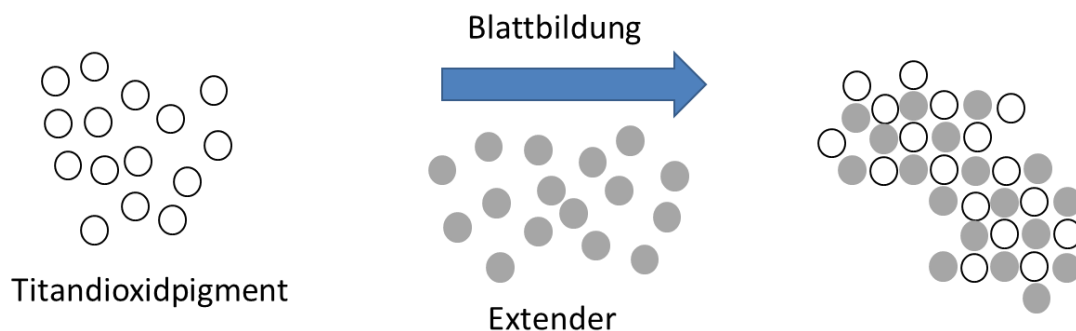


Abbildung 56: Schematische Darstellung der resultierenden Verteilungsgüte bei Einsatz eines monodispersen TiO_2 -Pigmentes (weiß) mit einem Extenders (grau) der gleichen Teilchengröße und -Form

Die Kombination aus Dekorpigment B und Boehmit A liefert so unter den bisher geprüften Materialien die besten Voraussetzungen hinsichtlich der TiO_2 -Verteilung und -Effizienz. Daher wird dieses System als Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen festgelegt.

5.3.7. Einfluss der Extendermenge auf die Opazität eines Dekorlaminates

Wie in den einleitenden Kapiteln beschrieben, ist das relative Streupotential der Titandioxidpigmente in pigmentierten Schichten abhängig von der Pigmentvolumenkonzentration (PVK). Die PVK gibt gewissermaßen den Verdünnungsgrad der Pigmente im zur Verfügung stehenden Volumen wieder, was in diesem System durch die Extendermenge dargestellt wird. Ob die aus der Literatur bekannten Zusammenhänge auch für Dekorpapier zu finden sind, soll in folgenden Versuchen überprüft werden. Dazu wurden Versuchsreihen mit Dekorpigment B und variierenden Mengen des Boehmit A durchgeführt. Mit der in 7.2 beschriebenen Methode und Rezeptur wurde Dekorpapiermuster angefertigt und zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Lamine wurde in Anhängigkeit der des Titandioxid-Gehaltes der Dekorpapiermuster ausgewertet und ist in Abbildung 57 bis 59 dargestellt.

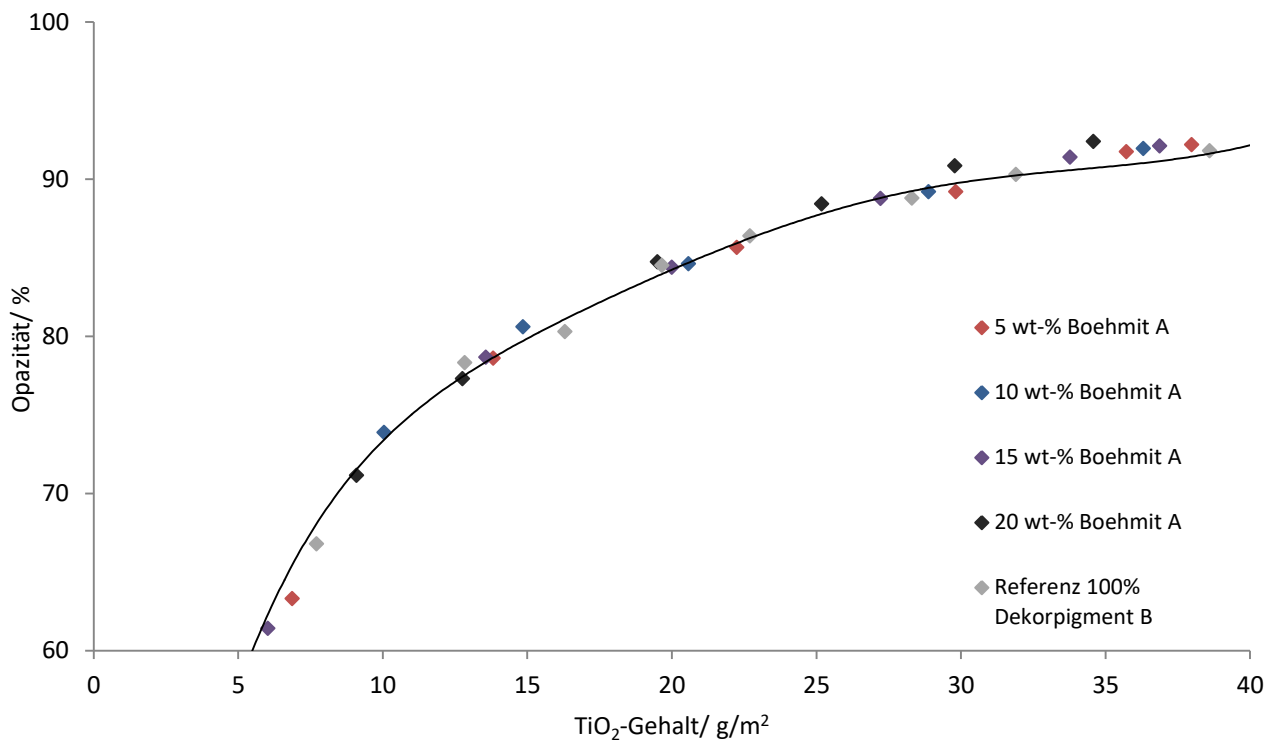


Abbildung 57: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des TiO₂-Gehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B in Kombination mit 5%, 10% und 15% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100% Dekorpigment B ohne Extender.

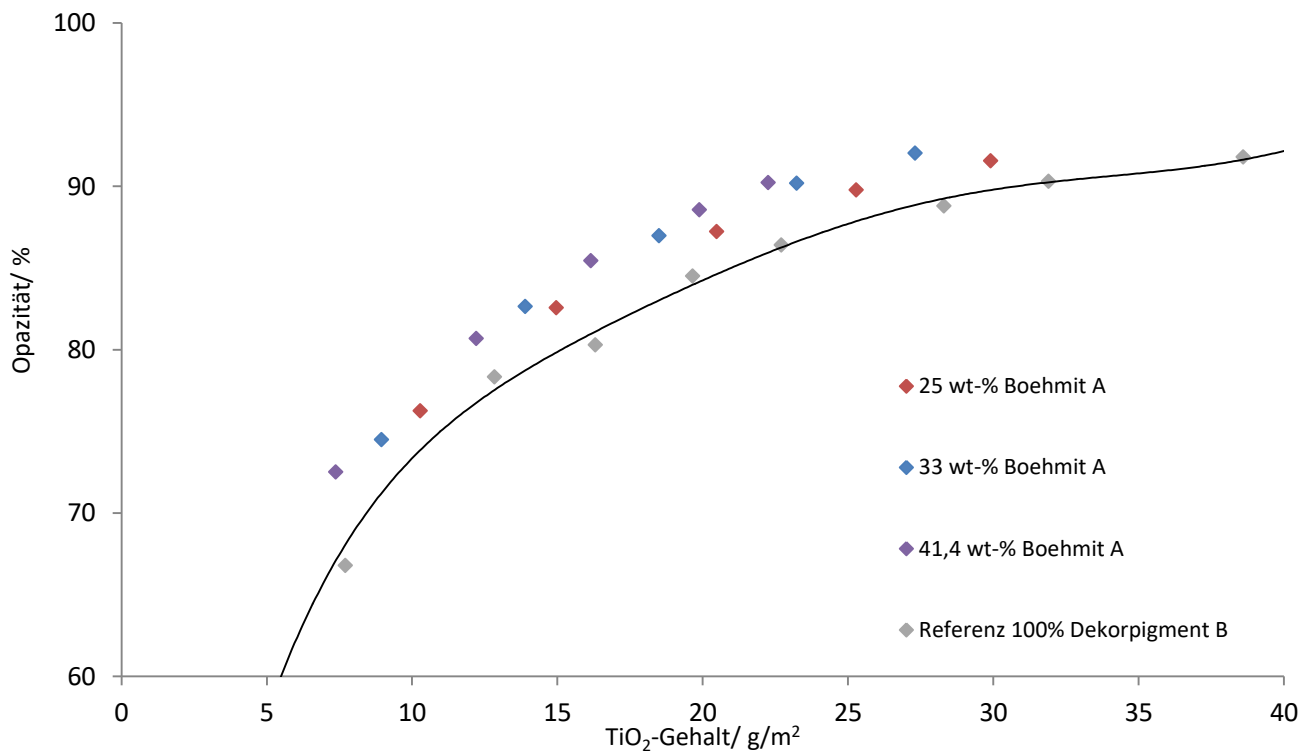


Abbildung 58: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des TiO₂-Gehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B in Kombination mit 25%, 33% und 41,4% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100% Dekorpigment B ohne Extender.

Anhand der Graphen zeigt sich, dass bei geringen Mengen des Extenders Boehmit A bis 15wt-% keine signifikante Steigerung der TiO_2 -Effizienz gegenüber der Referenz ohne Extender erkennbar ist. Mit 20wt-% Boehmit A zeigt sich im Bereich hoher TiO_2 -Gehalte ab 30g/m^2 gegenüber der Referenz tendenziell eine höhere Opazität bei vergleichbarem TiO_2 -Gehalt. Ab 25wt-% Boehmit A ergibt sich über den gesamten Opazitätsverlauf eine signifikante TiO_2 -Effizienzsteigerung gegenüber der Referenz ohne Extender. Das lässt darauf schließen, dass hier das Extendervolumen ausreichend groß ist, um die merkliche Abstandshaltung benachbarter TiO_2 -Pigmente in den TiO_2 -Extender-Ansammlungen im Dekorpapier zu generieren. Durch diese Abstandshaltung erhöht sich das Streupotential der TiO_2 -Pigmente soweit, sodass ein messbarer Anstieg der Opazität zu erkennen ist.

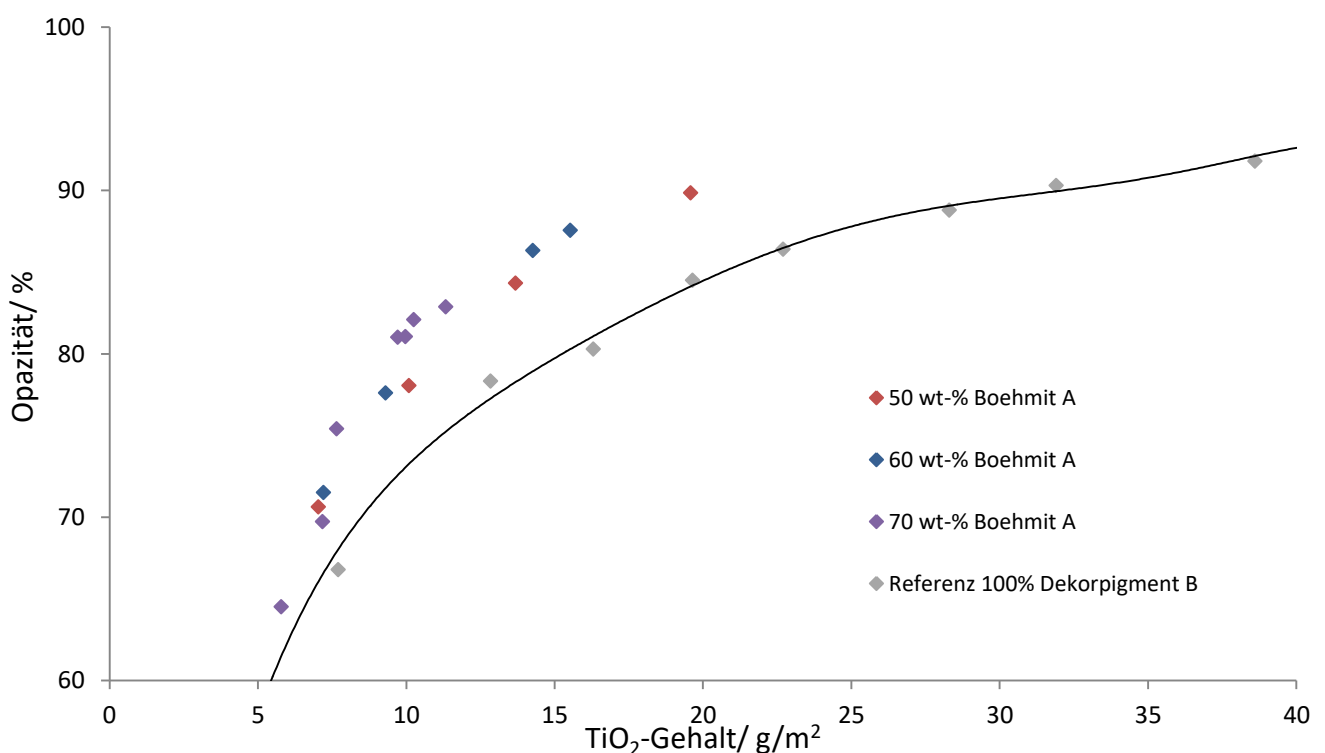


Abbildung 59: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des TiO_2 -Gehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B in Kombination mit 50%, 60% und 70% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100% Dekorpigment B ohne Extender.

Die Steigerung der TiO_2 -Effizienz steigt mit zunehmendem Extenderanteil, da durch die Erhöhung des Extendervolumens die TiO_2 -Extender-Ansammlungen weiter „verdünnt“ werden und sich so die Wahrscheinlichkeit einer effektiven Abstandshaltung zweier benachbarter TiO_2 -Pigmentteilchen weiter erhöht. Mit der Steigerung der Extendermenge verringert sich aber auch die maximale Opazität, die in der Versuchsreihe erreicht wird, da bei gegebener Zellstoffmenge nur ein begrenztes Gesamtfüllstoffvolumen im Papier festgehalten werden kann. So können mit steigendem Extenderanteil entsprechend immer weniger TiO_2 -Pigmente in den Dekorpapiermustern eingebaut

werden. Zwar ist die Streueffizienz dieser TiO₂-Pigmente durch die Abstandshaltung durch den Extender erhöht, dennoch reicht diese Effizienzsteigerung nicht aus, um letztlich mit einem gleichen Gesamtaschegehalt eine vergleichbare Zielopazität zu erzielen wie bei der Blattbildung ohne Extender.

Bei sehr hohen Mengen von 70wt-% des Extenders Boehmit A lässt sich daher auch eine Zielopazität >85% nicht mehr erreichen. Auch scheint die TiO₂-Effizienzsteigerung mit zunehmender Extendermenge ab 50wt-% Boehmit A wieder geringer zu werden. Um den Verlauf der TiO₂-Effizienzsteigerung mit zunehmendem Extendervolumen genauer auswerten zu können, soll im Folgenden eine Kennzahl für beide Faktoren abgeleitet werden.

Der Anstieg der Streueffizienz von Titandioxid-Pigmenten mit zunehmender Verdünnung wird in der Literatur hauptsächlich nur für Dispersionsfarben und Lacke in Abhängigkeit von der Pigment-Volumen-Konzentration beschrieben (s. Kap. 4.3.5.) und wurde zu Beginn bereits diskutiert. Für Dekorpapiere lässt sich aber eine PVK nicht sinnvoll definieren. Dennoch ist die TiO₂-Effizienz auch hier von Verhältnis des Pigmentvolumens zum eingetragenen Extendervolumen abhängig. Genaugenommen ist nicht nur das Extendervolumen zur Abstandshaltung relevant, sondern auch die Hohlräume, die sich in den Pigmentansammlungen aus Titandioxid und Extender ergeben. Auf Grund der unterschiedlichen Partikelgrößen und der unregelmäßigen Partikelform des Extenders lässt sich diese Packungsdichte nicht sinnvoll abschätzen. Daher wird zur weiteren Auswertung nur das die TiO₂-Effizienzsteigerung für eine Zielopazität von 85% (Glg. 19, Kap. 5.3.4.) in Abhängigkeit des Anteils des Pigmentvolumens am Gesamtfüllstoff (Glg. 20) betrachtet.

$$\text{Anteil TiO}_2 \text{ am Gesamtfüllstoffvolumen (\%)} = \frac{\text{Volumen}_{\text{TiO}_2}}{\text{Volumen}_{\text{Extender}} + \text{Volumen}_{\text{TiO}_2}} * 100 \quad (\text{Glg. 20}).$$

Die Ergebnisse der Umrechnung für die Einzelnen Extender-Versuchsreihen sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Umrechnung der Einsatzverhältnisse von Boehmit A von wt-% % TiO₂ an Füllstoffvolumen

wt-% Boehmit A	Anteil TiO ₂ /Gesamtfüllstoffvolumen/ %
5,0	93,1
10,0	86,4
15,0	80,0
20,0	73,8
25,0	67,9
33,0	58,9
41,4	50,1
50,0	41,4
60,0	32,0
70,0	23,2

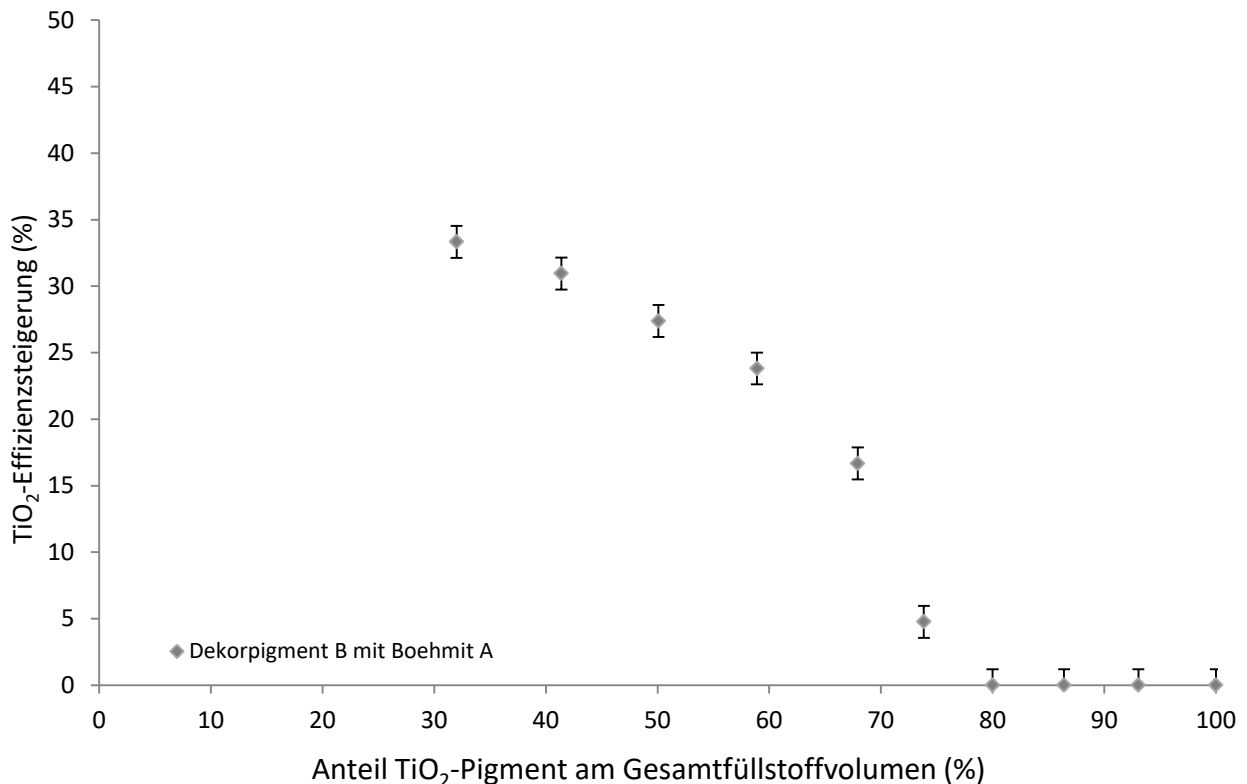


Abbildung 60: Steigerung der TiO₂-Effizienz einer Dekorlaminschicht in Abhängigkeit des durch den Extender eingebrachten Fremdvolumens. Fehlererklärung zur TiO₂-Effizienzsteigerung s. Kap 7.4.1.

Der Verlauf der TiO₂-Effizienzsteigerung als Funktion des anteiligen TiO₂-Volumens (siehe Abb. 60) ähnelt der zu Beginn gezeigten Abhängigkeit des relativen Streukoeffizienten S_{TiO_2} von der Pigmentvolumenkonzentration (s. Kapitel 4.3.5). Der Mechanismus, der hier jeweils zu einer Reduzierung des Streupotentials führt, muss aber differenziert werden.

Dem Verlauf von S_{TiO_2} in Kapitel 4.3.5 liegt ein Crowding im Sinne von schrittweiser, gleichmäßiger Annäherung der aller TiO₂-Pigmente durch Reduzierung der PVK und dem damit verbundenen gleichmäßigen Überlapp der Streuquerschnitte zugrunde. Bei der „Verdünnung“ von TiO₂-Agglomeraten durch einen Extender werden die eingebauten Pigmente vielmehr mit zunehmender Extendermenge nach und nach verdünnt, sodass sich die Anzahl vereinzelter Pigmente erhöht, welche ihr gesamtes Streupotential ausschöpfen können.

Wie Abbildung 60 zeigt, ist eine Effizienzsteigerung erst ab einem gewissen „Verdünnungsgrad“ (Anteiliges TiO₂-Volumen < 80%) erkennbar. Es ist ein gewisses Mindest-Extendervolumen erforderlich, um eine Vereinzelung zu generieren, die zu einer messbaren TiO₂-Effizienzsteigerung führt.

Dann folgt ein sehr steiler Anstieg der Effizienz mit zunehmender Verdünnung. Hier trägt das eingebrachte Extendervolumen sehr effektiv zur Abstandshaltung und so zur TiO₂-Effizienzsteigerung bei. Ab einem anteiligen TiO₂-Volumen von 50%, das heißt einen 1:1 Volumenverhältnis von TiO₂ und

Extender, flacht der Effizienzgewinn mit zunehmender Verdünnung aber ab, da die TiO_2 -Agglomerate durch das große Extendervolumen bereits soweit verdünnt sind, dass die zusätzliche Vereinzelung der Pigmente pro zusätzlichem Extendervolumen weniger effektiv ist.

Auch hier ist ein Sättigungsverhalten hinsichtlich der Effizienzsteigerung zu erwarten, da ab einer gewissen Extendermenge die TiO_2 -Pigmente weitestgehend vereinzelt vorliegen und weitere Extenderteilchen nur noch Störvolumen darstellen. Dieser Plateau- Bereich lässt sich aber mit der gegebenen Zellstoffmenge nicht darstellen, da bei einem Anteilige TiO_2 -Volumen $<20\%$ nicht mehr ausreichend Gesamtasche ins Papier eingebaut werden konnte um die Zielopazität von 85% zu erreichen. Prinzipiell ist also ein möglichst hoher Fremdvolumenanteil aber vorteilhaft zur Erzielung eines möglichst hohen Streupotentials der TiO_2 -Pigmente.

5.3.8. Beurteilung der Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente durch mechanische Abstandshaltung mittels eines Extenders

Die Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente in Abhängigkeit der Extendermenge lässt sich in den vorhergehenden Untersuchungen lediglich indirekt über die entsprechende TiO_2 -Effizienzsteigerung bewerten. Daher wurden REM-Aufnahmen der Querschnitte von Dekorpapiermustern mit variierendem Extenderanteil angefertigt, anhand deren die Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente in Abhängigkeit der Extendermenge bewertet werden soll. Die TiO_2 -Pigmente und die Boehmitpartikel sollten sich auf Grund ihrer Partikelform (vgl. Kap 5.3.5) und der unterschiedlichen Grauabstufung, bedingt durch das unterschiedliche Rückstreuungsvermögen beider Materialien, in den REM-Bildern gut unterscheiden lassen.

Es wurden dazu Dekorpapiermuster mit 33% Boehmit A, 50% Boehmit A und 70% Boehmit A und der entsprechenden Menge Dekorpigment B ausgewählt und REM-Aufnahmen der Papierquerschnitte angefertigt, mit Fokus auf den Füllstoffansammlungen in den Faser-Zwischenräumen zur Beurteilung der Verteilung von TiO_2 und Extender (s. Abb. 60 bis 63).

Durch die unterschiedliche Tiefenschärfe lässt sich die Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente in Abhängigkeit der Extendermenge anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 60 bis 63 nur begrenzt beurteilen. Die Verteilung scheint stellenweise etwas inhomogen zu sein, es sind Bereiche hoher TiO_2 -Dichte und Bereiche hoher Boehmit-Dichte erkennbar.

Eine exaktere Visualisierung der Verteilungsgüte von TiO_2 und Boehmit anhand eines Element-Mappings ist nicht möglich, da die TiO_2 -Pigmente an ihrer Oberfläche ebenfalls Aluminium enthalten (vgl. Kap. 4.1.) und beide Materialien sich mit den zur Verfügung stehenden Gerät nicht klar differenzieren lassen.

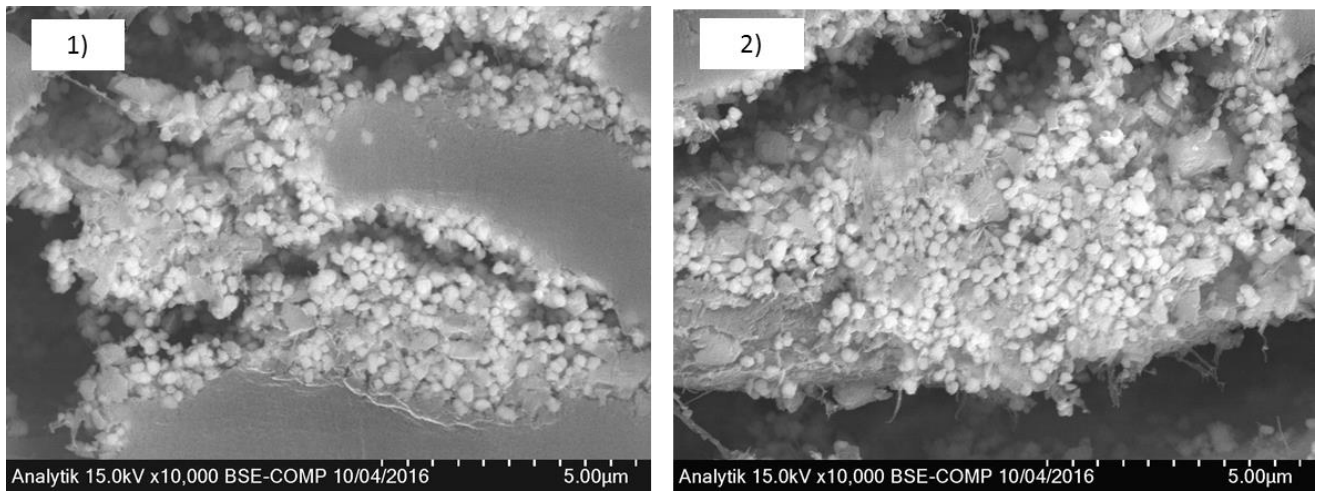


Abbildung 61: REM-Aufnahmen ausgewählter Blattbildnarmuster mit Dekorpigment B und 33 wt-% Boehmit A zur Beurteilung der TiO_2 -Extender-Verteilung in den Füllstoffansammlungen

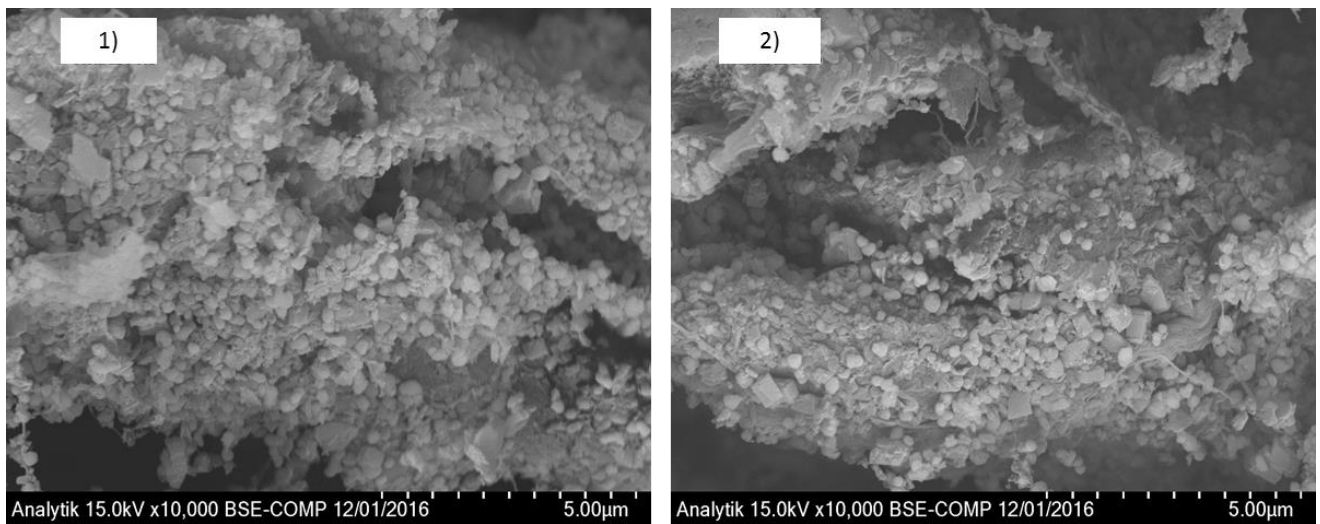


Abbildung 62: REM-Aufnahmen ausgewählter Blattbildnarmuster mit Dekorpigment B und 50 wt-% Boehmit A zur Beurteilung der TiO_2 -Extender-Verteilung in den Füllstoffansammlungen

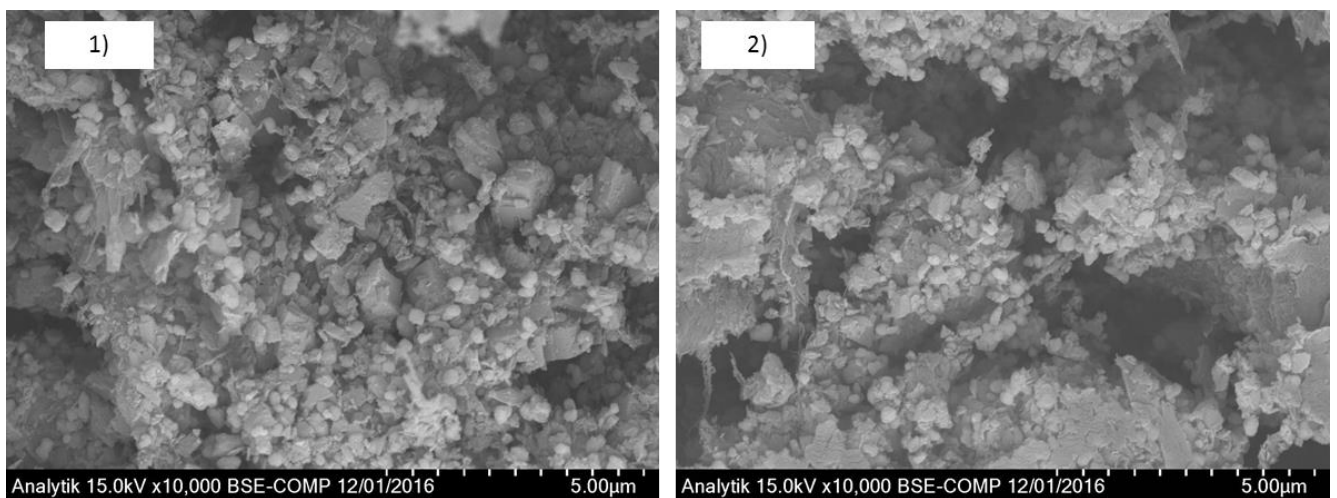


Abbildung 63: REM-Aufnahmen ausgewählter Blattbildnarmuster mit Dekorpigment B und 70 wt-% Boehmit A zur Beurteilung der TiO_2 -Extender-Verteilung in den Füllstoffansammlungen

In Kapitel 5.3.5. wurde die Vereinzelung der Titandioxidpigmente durch einen Extender anhand von REM-Aufnahmen eingetrockneter Pigmentstriche bewertet, hier ließ sich die Vereinzelung, wenn auch nur qualitativ, gut differenzieren. Daher soll auch hier die Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente in Abhängigkeit der Extendermenge durch REM-Aufnahmen entsprechender Pigmentstriche qualitativ bewertet werden. Abbildung. 65 zeigt die REM-Aufnahmen von Pigmentstreichen mit Dekorpigment B und 33 wt-%, 50wt-% und 70wt-% Boehmit A.

Auf diesen REM Aufnahmen ist erkennbar, dass die Durchmischung von Dekorpigment B und Boehmit A nicht ganz homogen ist. Auch hier finden sich Bereiche in denen nur Boehmit bzw. nur Dekorpigment B. vorliegt. Qualitativ erscheint es, dass bereits mit 33% Boehmit eine effektive Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente durch das Extendervolumen möglich ist, wenn beide Komponenten homogen durchmischt wären. Mit 50% Boehmit existieren bereits große Bereiche, in denen nur Boehmit vorliegt, unterbrochen von kleinen TiO_2 -Ansammlungen. Rein visuell betrachtet ist bereits mehr Extendervolumen vorhanden, als zu Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente nötig wäre. Die Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente ist aber trotz des hohen Fremdvolumens nicht zufriedenstellend. Mit 70% Extender zeigt sich ein ähnliches Bild, durch das zusätzliche Extendervolumen scheinen lediglich die TiO_2 -Ansammlungen voneinander getrennt zu werden. Eine vollständige Vereinzelung der TiO_2 -Partikel findet nicht statt.

Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen zur TiO_2 -Effizienz in Abhängigkeit Extendermenge (siehe Kapitel 5.3.7.), hier hatte sich bereits gezeigt, dass der Effizienzgewinn mit zunehmender Extendermenge ab 50% Extender deutlich abflacht.

Es lässt sich anhand dieser Aufnahmen festhalten, dass bei 50 wt-% Boehmit A mehr als ausreichend das Extendervolumen zur Vereinzelung der Pigmente zur Verfügung steht, sofern die TiO_2 -Pigmente homogen mit dem Extender durchmischt vorliegen. Hinsichtlich der Verteilung ist hier noch ein deutliches Verbesserungspotential erkennbar. Möglicherweise lässt sich die Verteilung von Dekorpigment B und Boehmit A noch optimieren, indem die Kompatibilität beider Komponenten erhöht wird. Ansätze und Versuche hierzu werden in den folgenden Kapiteln beschrieben und diskutiert.

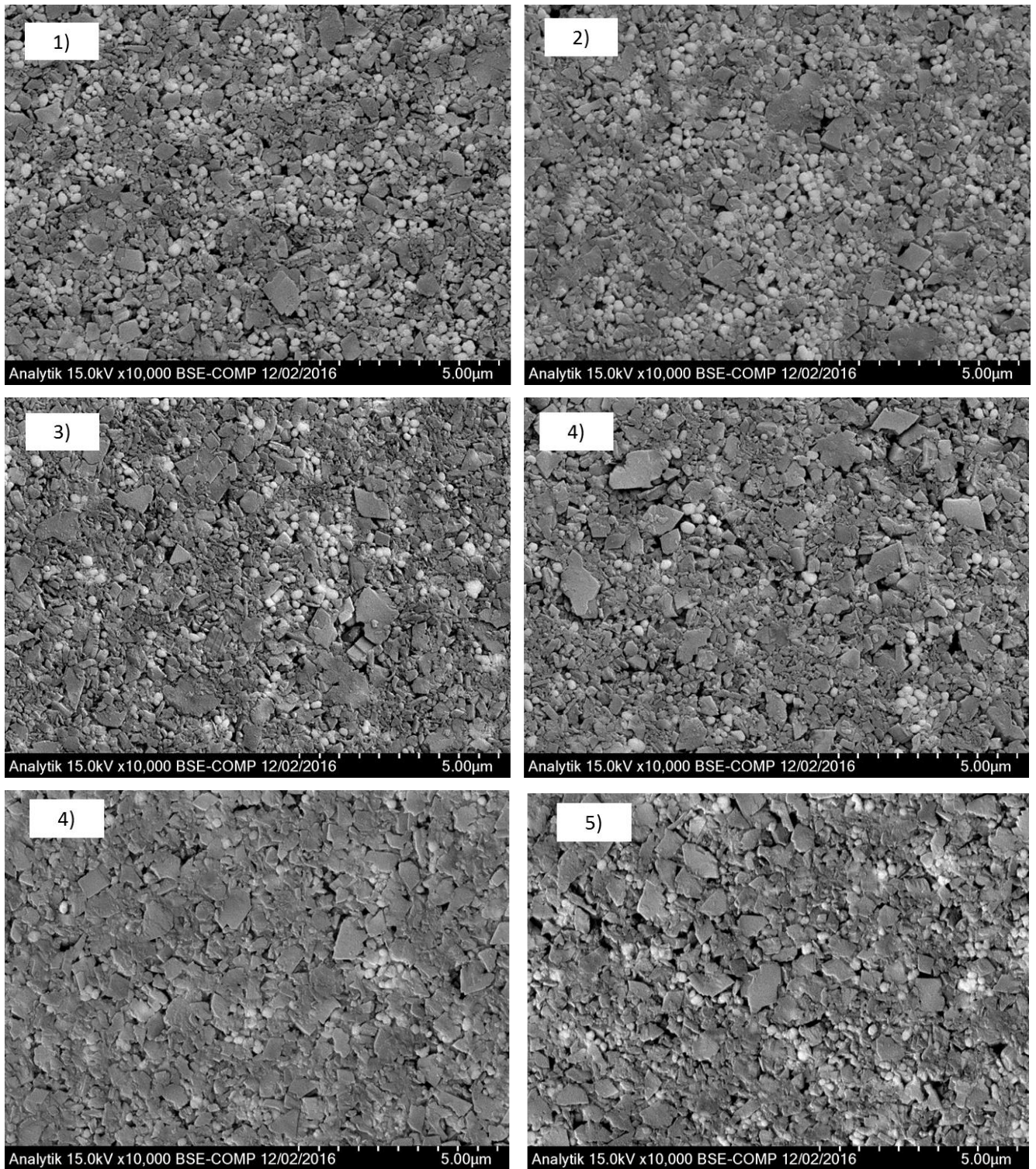


Abbildung 64: REM-Aufnahmen von Pigmentstrichen mit Dekorpigment B und 33wt-%(1 und 2), 50wt-% (3 und 4) und 70wt-% (5 und 6) Boehmit A zur Veranschaulichung der Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente in Abhängigkeit der Extendermenge

Wie bereits zuvor erläutert, handelt es sich beim Dekorpigment B um ein optimiertes TiO_2 -Pigment mit einem im Vergleich zu handelsüblichen Dekorpigmenten erhöhten Deagglomerationsgrad, dennoch liegen auch hier die TiO_2 -Pigmente bereits in Form kleiner Agglomerate vor (vgl. Kap. 5.2.). Welche Verteilungsgüte sich mit 33 bzw. 50wt-% Boehmit A realisieren lässt, wenn man von einem nahezu monodispersen TiO_2 -Pigment ausgeht, zeigt ein Vergleich zu REM-Aufnahmen einer analogen Versuchsreihe mit Lackpigment A und 33 wt-% bzw. 50wt-% Boehmit A.

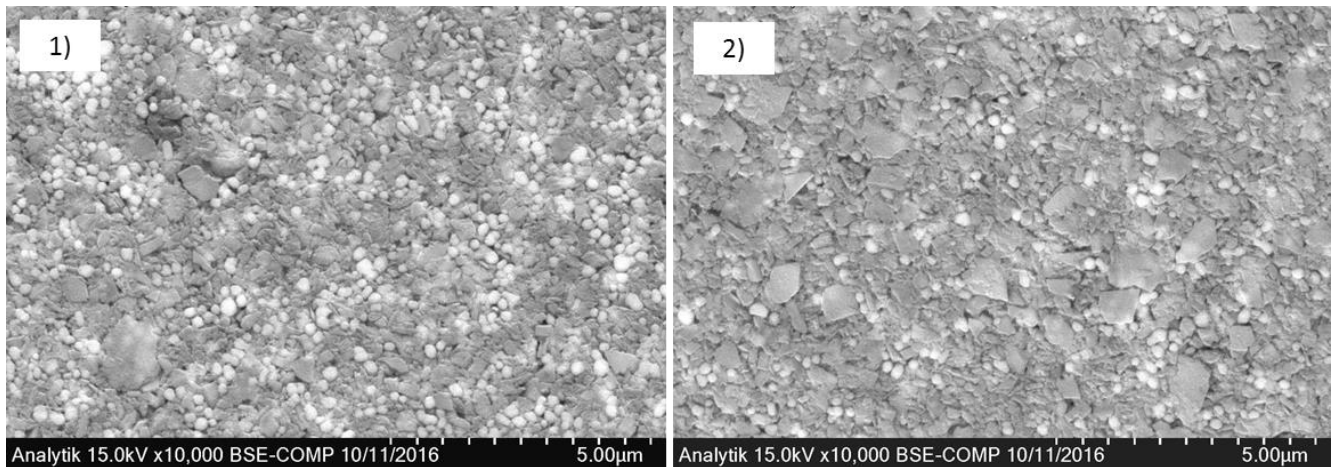


Abbildung 65: REM-Aufnahmen von Pigmentstrichen mit Lackpigment A und 33wt-% (1) bzw. 50 wt-% (2) Boehmit A zur Veranschaulichung der Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente in Abhängigkeit der Extendermenge

Bei 33wt-% Boehmit A sieht die Verteilung von Lackpigment A und Boehmit Vergleich zur Abbildung 65 zwar gleichmäßiger aus, dennoch ist die Durchmischung beider Komponenten nicht ganz homogen. Es finden sich immer noch kleine Bereiche, in denen nur TiO_2 bzw. nur Extender vorliegt. Mit 50% Boehmit liegt ein Großteil der TiO_2 -Pigmentteilchen vereinzelt vor. Dies bestätigt zum einen, dass die maximale Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente bei hohen Extendermengen zwar durch die Ausgangsteilchengröße des TiO_2 -Pigmentes limitiert ist. Zum anderen zeigt sich aber auch, dass die Durchmischungsgüte beider Komponenten unabhängig von der Ausgangsteilchengrößenverteilung des Pigmentes durchaus noch Optimierungspotential bietet. Vergleicht man qualitativ die Vereinzelung von Lackpigment A mit 50wt-% Boehmit A mit der Verteilung der TiO_2 -Pigmente in der Bindemittelmatrix des Lackes (siehe Abb. 66) ist ersichtlich, dass die Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente in beiden Systemen nicht perfekt ist, da in beiden Fällen noch TiO_2 -Ansammlungen vorliegen. Die Verteilungsgüte der TiO_2 -Pigmente ist aber etwa vergleichbar, sodass sich in beiden Fällen eine ähnliche Streueffizienz der TiO_2 -Pigmente ergeben sollte.

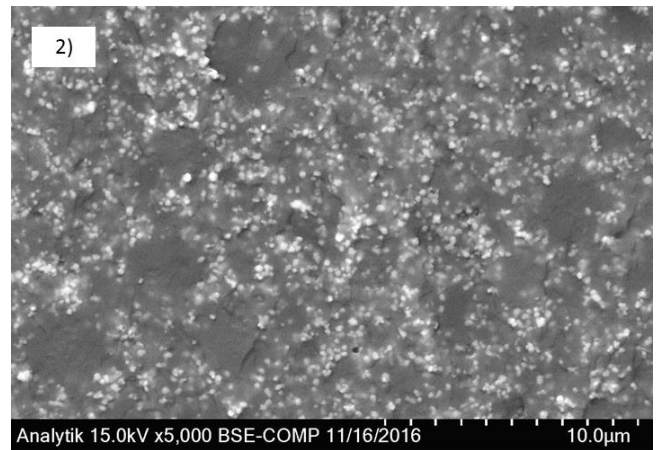
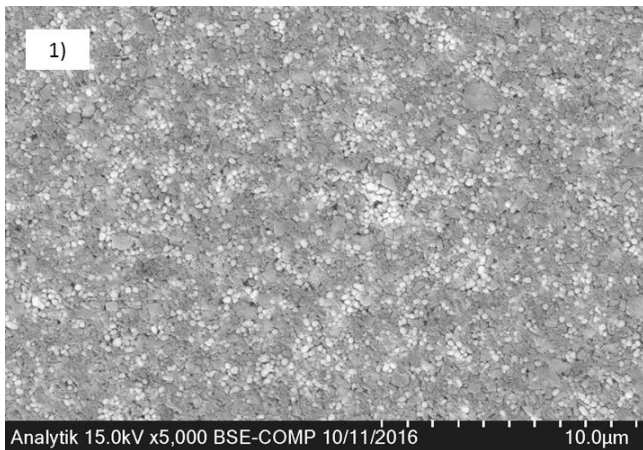


Abbildung 66: REM-Aufnahmen des Pigmentstriches mit Lackpigment A und 50% Boehmit A im Vergleich zu dem Querschnitt einer Lackschicht

5.3.9. Vergleich der mittels eines Extenders erzielten TiO_2 -Effizienz zur TiO_2 -Effizienz in einer Lackschicht

Zu Beginn der Untersuchungen wurde gezeigt, dass zur Erreichung einer definierten Zielopazität in einer Lackschicht eine deutlich geringere TiO_2 -Menge erforderlich als in einem Dekorlaminat. Daraus wurde das Ziel formuliert, die gewünschte Zielopazität in einem Dekorlaminat auch mit einem vergleichbar niedrigen TiO_2 -Gehalt zu realisieren (vgl. 5.1.3.). Die Unterschiede zwischen einer Lackschicht und einem Dekorlaminat liegen hauptsächlich in der Teilchengrößenverteilung der jeweiligen TiO_2 -Pigmenttypen und der Verteilung der TiO_2 -Pigmente über die Schicht, beides Aspekte die sich maßgeblich auf die Streueffizienz des TiO_2 -Pigmentes auswirken. In den vorhergehenden Kapiteln wurden entsprechende Maßnahmen ergriffen, um die Streueffizienz der TiO_2 -Pigmente im Dekorlaminat nach dem Vorbild der Lackschicht zu erhöhen. Ob durch die ergriffenen Maßnahmen das Ziel erreicht werden konnte, zeigt nun ein Vergleich der bisherigen Ergebnisse mit dem Opazitätsverlauf einer Lackschicht in Abbildung 67.

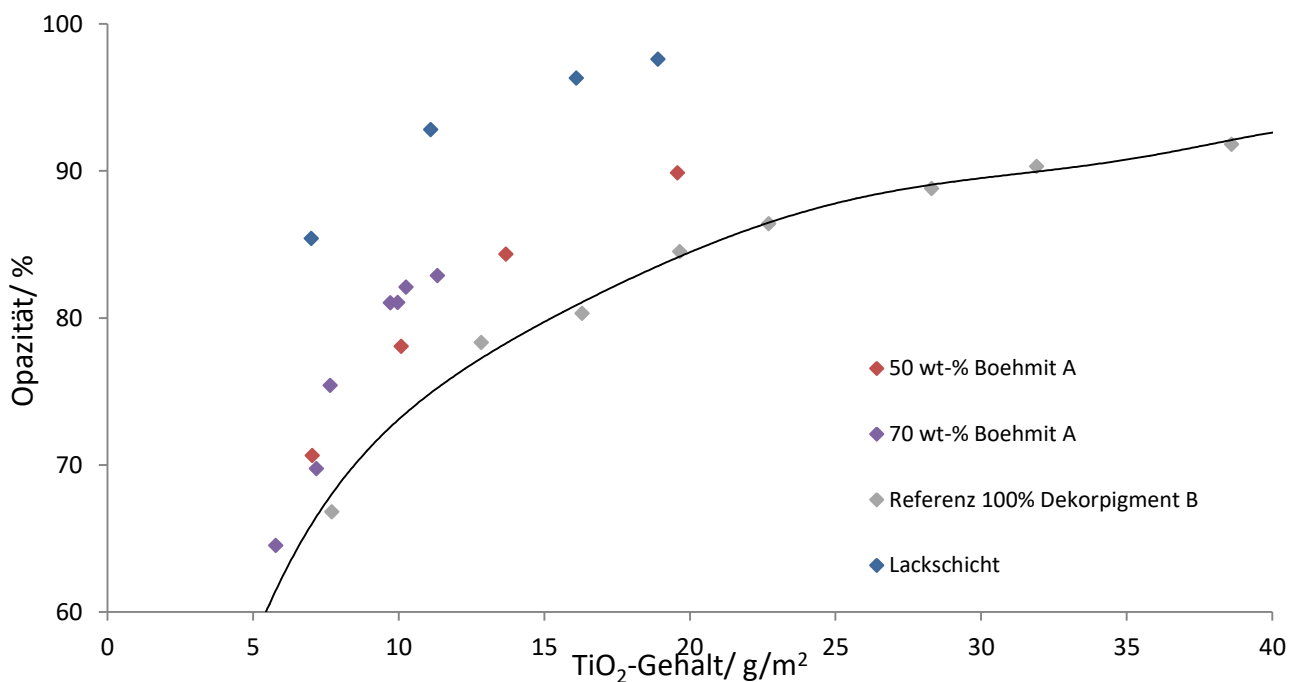


Abbildung 67: Vergleich der Opazität von Dekor-Laminaten und einer Lackschicht in Abhängigkeit des TiO_2 -Gehaltes. Blattbildung mit Dekorpigment B in Kombination mit 50wt-% und 70wt-% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100% Dekorpigment B ohne Extender.

Vergleicht man die Ergebnisse der Untersuchungen zur Extendermenge (Kap. 5.3.8.) mit dem in Kapitel 5.1.3. ermittelten Opazitätsverlauf einer Lackschicht, ist ersichtlich, dass sich auch mit sehr großen Mengen des Extenders Boehmit A in Kombination mit Dekorpigment B nicht die TiO_2 -Effizienz einer Lackschicht erreichen lässt (s. Abb. 67). Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse zur Vereinzelung der

TiO₂-Pigmente (s. Kap. 5.3.8), dass bei 50% Boehmit A eigentlich schon mehr als ausreichend Extender-Volumen zur Abstandhaltung der TiO₂-Pigmente zur Verfügung steht. Dies wurde auch durch die entsprechenden REM-Aufnahmen mit Lackpigment A bestätigt, hier zeigte sich bei 50% Boehmit A ein hoher Grad der Vereinzelung der TiO₂-Pigmente, welche mit der Verteilung der Pigmente innerhalb einer Lackschicht vergleichbar ist.

Im Folgenden soll daher überprüft werden, ob sich mit dieser die TiO₂-Effizienz einer Lackschicht nachstellen lässt. Dazu wurden Dekorpapier mit dem Lackpigment A und 50wt-% Boehmit A gemäß der in 7.2. beschriebenen Methode und Rezeptur hergestellt und zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Dekorlamine wurde wie in 7.4.1. beschrieben bestimmt und als Funktion des TiO₂-Gehaltes der Dekorpapiere ausgewertet (s. Abb. 68).

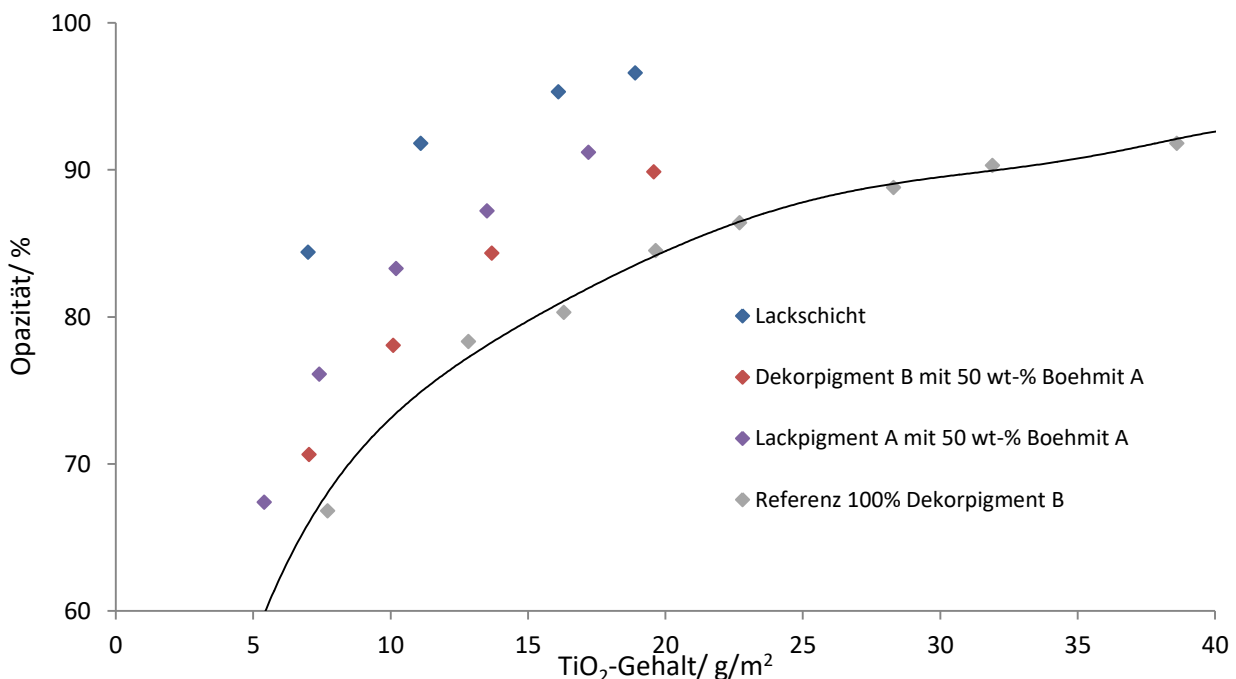


Abbildung 68: Vergleich der Opazität von Dekor-Laminaten und einer Lackschicht in Abhängigkeit des TiO₂-Gehaltes. Blattbildung mit Lackpigment A bzw. Dekorpigment B in Kombination mit 50wt-% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100wt-% Dekorpigment B ohne Extender.

Analog zu den Erkenntnissen aus Kapitel 5.3.6. ergibt sich auch hier mit Lackpigment A durch die geringere Ausgangsteilchengröße bei gleicher Extendermenge eine höhere TiO₂-Effizienz als mit der entsprechenden Abmischung von Dekorpigment B und Extender. Dennoch wird auch mit Lackpigment A die TiO₂-Effizienz der Lackschicht nicht erreicht, obwohl die Untersuchungen in Kapitel 5.3.9. gezeigt haben, dass Lackpigment A bei derart hohen Extendermengen sehr gut vereinzelt vorliegt. Folglich muss neben der Ausgangsteilchengröße des TiO₂-Pigmentes und der Extendermenge noch mindestens ein weiterer Faktor die TiO₂-Effizienz in einem Dekorlaminat maßgeblich beeinflussen.

5.3.10.Fazit aus den Untersuchungen zur mechanischen Abstandshaltung

Die Untersuchungen zur mechanischen Abstandshaltung haben zunächst gezeigt, dass sich mit allen drei geprüften Extendermaterialien eine TiO_2 -Effizienzsteigerung erzielen lässt. Unter den geprüften Materialien liefert Boehmit die beste Kompatibilität mit dem Dekorpapier und die geringste Beeinträchtigung der Papiereigenschaften. Daher wurde dies als Modellsubstanz für weitere Versuchsreihen ausgewählt. Aus den Versuchen zum Einfluss der Extendergröße auf die TiO_2 -Effizienzsteigerung folgt, dass eine geringe Teilchengröße des Extenders bei gleicher Extendermenge eine höhere Opazitätssteigerung liefert. Weiterhin ließ sich belegen, dass ein hoher Deagglomerationsgrad des TiO_2 -Pigmentes eine günstige Voraussetzung für eine effektive Vereinzelung durch einen Extender bietet.

Die Versuchsreihen zur Variation der Extendermenge zeigten, dass eine gewisse Mindestmenge Extender zu Erzielung einer messbaren Effizienzsteigerung erforderlich sind. Für den Extender Boehmit A und das verwendete Dekorpigment B ergibt sich ab einer Menge von 20wt-% Böhmit gegenüber der Referenz ohne Extender eine signifikante Opazitätssteigerung, welche mit zunehmender Extendermenge weiter zunimmt. Ab einer Extendermenge von 50wt-% Boehmit A flacht der Opazitätsgewinn mit zunehmender Extendermenge aber wieder ab, da hier bereits ausreichend Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente zur Verfügung steht. Allerdings sind TiO_2 und Extender nicht homogen durchmischt, sodass hier noch weiteres Optimierungspotential besteht um das eingebrachte Extendervolumen effektiver zu nutzen und eine bessere Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente zu generieren. Gleichzeitig zeigt der Vergleich zum Lackpigment A in Kombination mit Boehmit A, dass die maximale TiO_2 -Verteilungsgüte auch durch die Ausgangsteilchengröße limitiert wird. Mittels eines nahezu monodispersen Lackpigmentes lässt sich zwar durch hohe Extendermengen eine sehr gute TiO_2 -Verteilung generieren, aber auch mit diesem System kann die TiO_2 -Effizienz einer Lackschicht nicht erreicht werden. Folglich muss noch ein weiterer Einflussfaktor die TiO_2 -Effizienz im Dekorlaminat maßgeblich bestimmen. Bisher wurde nur die Verteilung der TiO_2 -Pigmente in den Füllstoffansammlungen des Dekorpapieres betrachtet und durch Extendereinsatz optimiert. Im Kapitel 5.1.2. wurde gezeigt, dass die Verteilung der Füllstoffe durch die Retention im Fasergefüge im Dekorpapier insgesamt deutlich inhomogener ist, als in einer Lackschicht (s. Abb. 69)

Daher sollen im Folgenden diese beiden Aspekte noch einmal optimiert werden:

- 1) Verteilung von Dekorpigment B und Extender in den Füllstoffansammlungen
- 2) Verteilung der Füllstoffansammlungen über das Fasergefüge

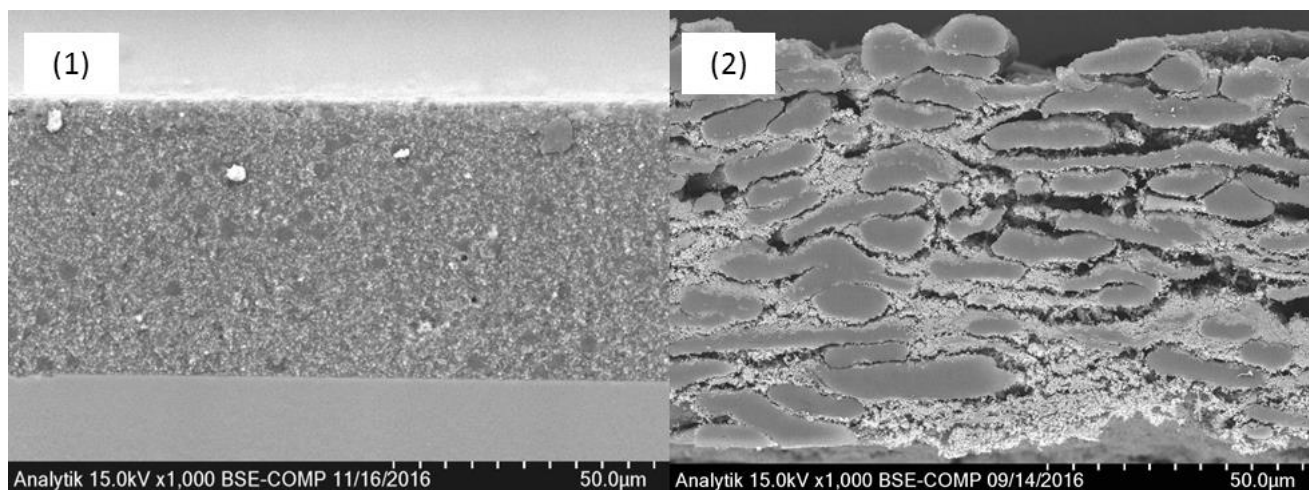


Abbildung 69: REM-Aufnahme einer Lackschicht (1) und eines Dekorpapieres (2) im Querschnitt

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass sich eine effektive Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente mit etwa 50% Boehmit A realisieren lässt. Allerdings kompensiert hier die TiO_2 -Effizienzsteigerung nicht die zusätzliche Aschemenge durch den Extender, sodass die Gesamtaschemenge im Endprodukt bei einer vergleichbaren Opazität deutlich erhöht ist. Dekorpapiere sind mit bis zu 40wt-% Aschegehalt aber bereits ohnehin hoch gefüllt und kritisch hinsichtlich der Papierfestigkeiten, eine massive Erhöhung des Gesamtaschegehaltes durch eine hohe zusätzliche Extendermenge ist daher nicht tragbar. Hier ist es von großem Interesse, einen bestmöglichen Kompromiss aus Effizienzsteigerung und Extendermenge für weitere Untersuchungen zu verfolgen, da dies am Ende auch wirtschaftlich zu einer sinnvollen Lösung führt. Die maximale Effizienzsteigerung pro Volumeneinheit Extender ergibt sich im Bereich von 20 bis 50% Extendervolumen bezogen auf das Gesamtfüllstoffvolumen. Unter diesem Gesichtspunkten ist der Einsatz von 33wt-% Boehmit A am interessantesten, da hier die Effizienzsteigerung vergleichsweise hoch ist und der Gesamtaschegehalt bei gleicher Opazität nur geringfügig erhöht wird, wie der Verlauf der Opazität bei verschiedenen Extendermengen als Funktion der Gesamtaschemenge zeigt (vgl. Kap. 5.3.7.9

Im Hinblick auf die wissenschaftlichen Fragestellung (s. Kapitel 3.), welche maximale TiO_2 -Effizienz im Dekorlaminat realisiert werden kann, wenn alle Stellschrauben zur Steigerung der TiO_2 -Effizienz optimiert werden, sind die Versuchsreihen mit 50wt-% Boehmit A deutlich relevanter. Aus diesem Grund werden in den folgenden Untersuchungen zwei Entwicklungsstränge verfolgt:

Zum einen erfolgt die Optimierung der TiO_2 -Effizienz zunächst anhand eines Rohstoffsystems aus Dekorpigment B mit 33 wt-% Boehmit A, insbesondere aus praktischen Gründen, da die Dekorpapiermuster so eine deutlich höhere Festigkeit aufweisen und leichter zu Dekorlaminaten verarbeitet werden können. Die Erkenntnisse dieser Versuchsreihen werden dann am Ende der Untersuchungen aber auch auf eine höhere Extendermenge angewendet, um neben der praktikablen Lösung zu Effizienzsteigerung auch die theoretisch maximal mögliche Effizienzsteigerung zu ermitteln.

5.4. Optimierung der Titandioxid-Extender Verteilung im Dekorpapier

Um die TiO_2 -Effizienz für eine gegebene Extendermenge von 33wt-% zu maximieren, soll zum einen die Verteilung von TiO_2 -Pigment und Extender innerhalb der Füllstoffansammlungen, zum anderen aber auch die Verteilung der TiO_2 -Extender-Agglomerate über das gesamte Blattgefüge optimiert werden. Abbildung 70 illustriert beide Schritte schematisch.

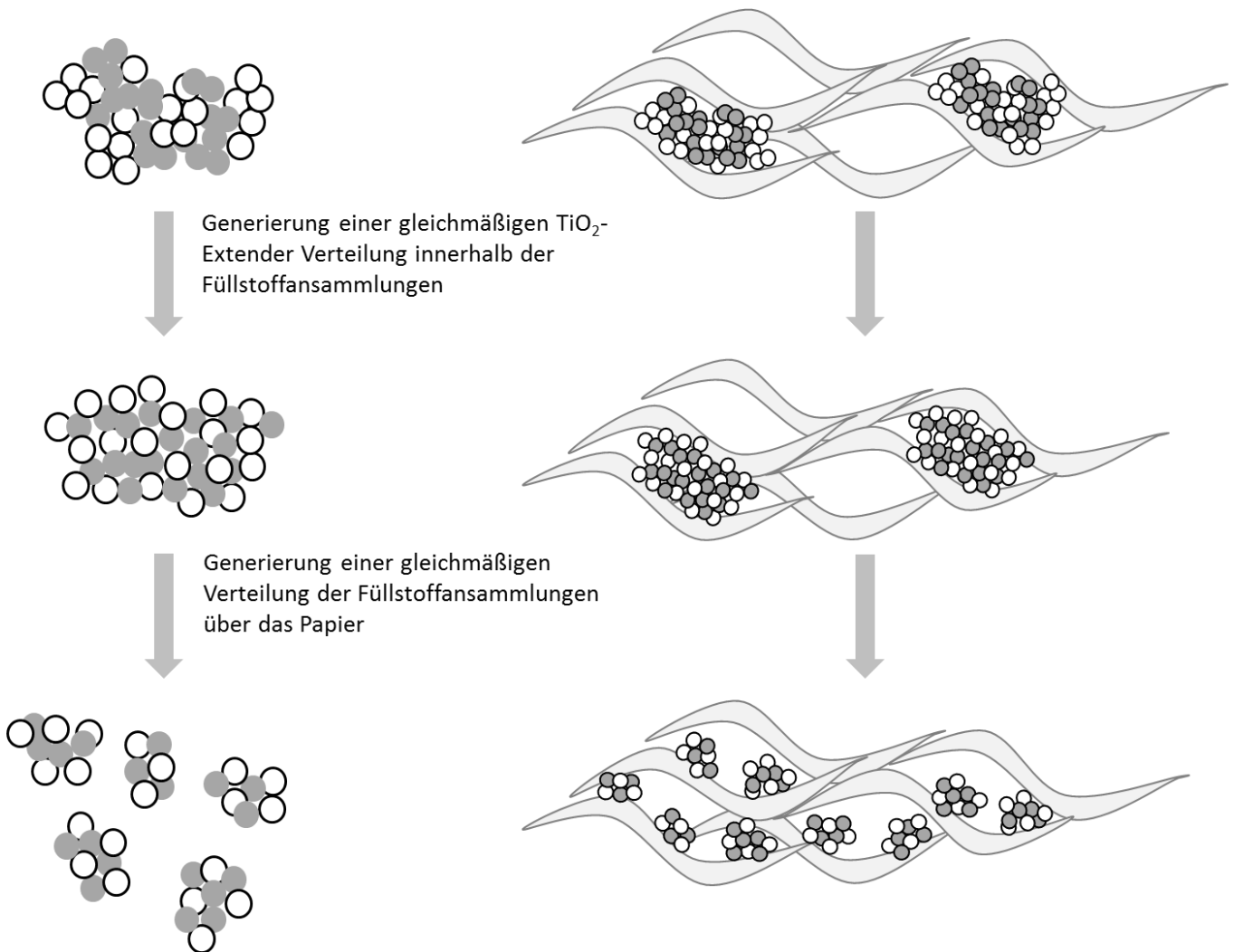


Abbildung 70: Schematische Darstellung der Schritte zur Optimierung der TiO_2 -Extender-Verteilung (weiß/ grau) innerhalb der Füllstoffansammlungen und über das Papiergefüge (Zellstofffasern hellgrau dargestellt).

Wie bereits in Kap. 4.4.3. erläutert, ist zur Retention der Pigmente im Blattbildungsprozess im Vorfeld eine gewisse Flockung und Agglomeration nötig, damit die Pigmentteilchen durch die hohen Scherkräfte auf dem Sieb nicht mit dem Prozesswasser ausgetragen werden. Die geschieht in der hier genutzten Rezeptur und Methode durch die Dosierung des Nassfestmittels, das auf Grund seiner kationischen Gruppen auch als Flockungsmittel wirkt. Diese kationische Ladung ist nötig, um eine

ausreichende Adsorption des Nassfestmittels an die anionische Faseroberfläche sicher zu stellen, damit eine Nassfestigkeit ausgebildet werden kann (vgl. Kap. 2.1.).

Die Durchmischung von Dekorpigment B und Boehmit A innerhalb der Agglomerate im Papier zeigte in den bisherigen REM-Analysen noch eine gewisse Inhomogenität, was auf eine ungleichmäßige Agglomeration beider Komponenten hindeuten kann. Daher soll das Verhalten beider Komponenten gegenüber dem in der Standardblattbildung auch als Flockungsmittel verwendeten Nassfestmittel PAAE untersucht und gegebenenfalls angeglichen werden.

Wie in Abbildung 70 erkennbar war, liegen im Dekorpapier am Ende außerdem große Bereiche sehr hoher Füllstoffdichte und nahezu füllstofffreie Bereiche vor. Dies kann dadurch begründet sein, dass durch das Flockungsmittel zum Teil sehr große Füllstoff-Agglomerate gebildet werden, welche sich zwar gut retendieren lassen, aber eine sehr ungleichmäßige Füllstoffverteilung im Fasergefüge liefern.

Durch die Bildung kleinerer Agglomerate könnte es daher möglich sein, eine gleichmäßigere Verteilung der Füllstoffe über das Fasergefüge zu erzielen, gleichzeitig aber noch durch eine ausreichende Flockengröße eine tragbare Retention zu gewährleisten. Im zweiten Schritt soll daher eine Auswahl verschiedener Flockungsmittel auf ihren Einfluss auf die Agglomeratgröße und die TiO₂-Effizienz in der Blattbildung hin untersucht werden. Es soll überprüft werden, ob sich eine Abhängigkeit der Agglomeratgröße auf die TiO₂-Effizienz ableiten lässt und inwiefern sich dies auf die Eigenschaften des Flockungsmittels zurückführen lässt.

5.4.1. Untersuchung und Angleichung des Agglomerationsverhaltens von Dekorpigment B und Boehmit A gegenüber dem Flockungsmittels PAAE

Beim Boehmit handelt es sich um Aluminiumoxidhydroxid, einer wasserarmen Modifikation des Aluminiumhydroxides mit amphoteren Hydroxidgruppen an der Oberfläche. Das TiO₂-Pigment trägt zur Einstellung der UV-Stabilität ebenfalls eine oxidische Aluminium-Beschichtung und verfügt so ebenfalls über amphotere Oberflächengruppen.

Um die Oberflächenladung der Materialien in wässriger Dispersion zu vergleichen, wird das Zetapotential bestimmt, welches, wie in 4.5.3. beschrieben, als Maß für die Oberflächenladung dient.

Die Messung des Zetapotentials erfolgt mit dem Malvern Zetasizer nach der in Kapitel 7.4.4. beschriebenen Methode in elektrolytarmer Lösung bei vergleichbarer Leitfähigkeit von 50 μ S/cm. Die Zetapotentiale in Abhängigkeit vom pH-Wert für Boehmit A und Dekorpigment B sind in Abbildung 71 dargestellt.

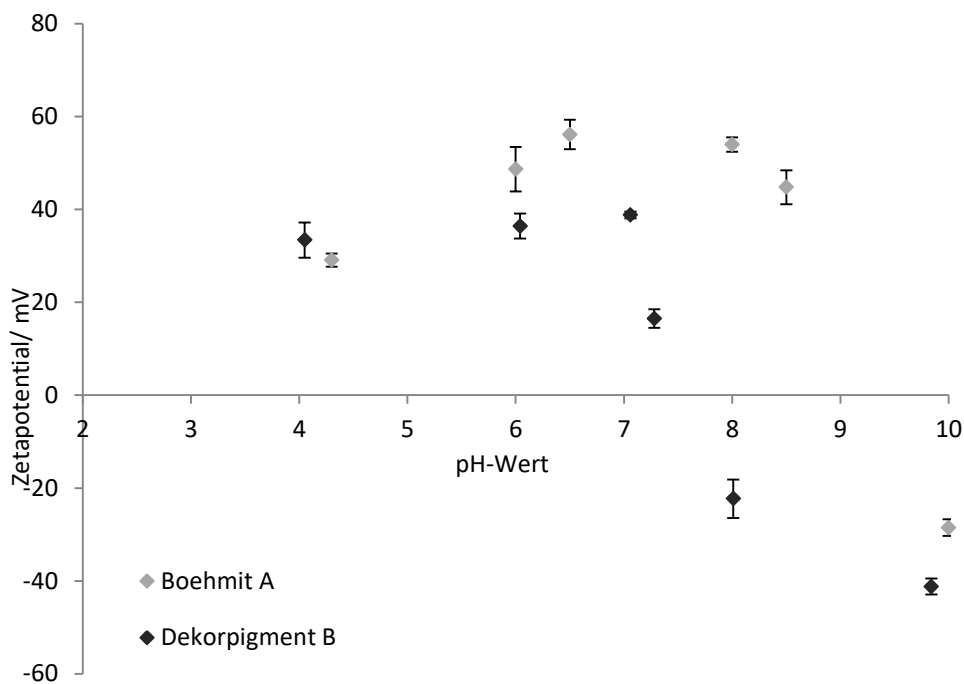


Abbildung 71: Vergleich des Zetapotentials von Boehmit A (hellgrau) und Dekorpigment B (dunkelgrau) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Für jeden Messpunkt erfolgte eine dreifach Bestimmung des Zetapotentials. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der Einzelwerte.

Auch wenn das Dekorpigment B und Boehmit A durch die anorganische Nachbehandlung ähnliche Oberflächengruppen tragen, unterscheiden sich die isoelektrischen Punkte der beiden Materialien doch deutlich. Dies ist dadurch erklärbar, dass die TiO_2 -Oberfläche nicht vollständig durch das Coatingmaterial belegt ist und so die Oberflächenchemie zu einem gewissen Anteil auch noch durch Titandioxid bestimmt wird. Des Weiteren werden die Pigmente für die Dekorpapierherstellung neben Aluminiumoxid auch mit Phosphatverbindungen beschichtet, welche einen isoelektrischen Punkt im sauren pH-Bereich haben.⁵² Die Oberflächenladung ist letztlich ein Summenparameter der unterschiedlichen Oberflächengruppen, welche je nach pH-Wert eine unterschiedliche Protonierungs- und Deprotonierungstendenz haben.¹⁶ So liegt der isoelektrische Punkt des TiO_2 -Pigmentes etwa bei pH 7,5, während das Boehmit einen IEP bei pH 9 aufweist, wie die Zetaverläufe in Abbildung 71 zeigen.

Bei der Laborblattbildung werden Dekorpigment B und Boehmit A in die leicht alkalische Zellstoffsuspension mit einem pH-Wert von 8 eingearbeitet, anschließend wird auf diese Suspension das Nassfestmittel dosiert. Kurz vor der Blattbildung wird der pH-Wert der Papiersuspension dann zur Einstellung des pH-Heiß-Extraktes (s. 7.2.2.) auf pH 6 bis 6,5 eingestellt.

Bei pH-Wert 8 haben beide Komponenten eine unterschiedliche Oberflächenladung, wie anhand der Zetapotentialwerte erkennbar ist. Dekorpigment B hat hier bereits ein leicht negatives Zetapotential, während Boehmit A noch ein hohes positives Zetapotential aufweist.

Auf Grund der unterschiedlichen Oberflächenladungen von Dekorpigment B und Extender ist davon auszugehen, dass beide Komponenten unterschiedlich stark mit dem kationischen Nassfestmittel wechselwirken und entsprechend unterschiedlich starke Tendenzen haben, durch das Nassfestmittel zu agglomerieren. Zur Überprüfung des Einflusses des Zetapotentials auf die Wechselwirkung mit dem Nassfestmittel wurde das Agglomerationsverhalten beider Komponenten gegenüber dem Nassfestmittel untersucht. Dazu wurden verdünnte Dispersionen von Dekorpigment B bzw. Boehmit A wie in Kapitel 7.4.3. beschrieben bei pH-Wert 8 unter Scherung mit variierenden Mengen des Nassfestmittels PAAE versetzt. Die Größe der entstehenden Agglomerate wurde mittels des Malvern Mastersizers 2000 bestimmt. Die mittlere Teilchengröße $D(50)$ wurde als Funktion der PAAE-Menge ausgewertet und ist in Abbildung 72 dargestellt.

Exkurs: Fehlerbetrachtung Agglomerationsverhalten

Auch für das Agglomerationsverhalten soll die Fehlerbetrachtung für eine Messreihe exemplarisch in ausführlicher Form diskutiert werden, sodass für weitere Versuchsreihen auf eine Fehlerdiskussion verzichtet werden kann. Der Fehler der Messung der mittleren Teilchengröße $D(50)$ kann bei Mehrfachmessung anhand der Standardabweichung der Messwerte bestimmt werden. Wie aber in Kapitel 4.5.4. diskutiert, ist die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung mittels Laserbeugung genaugenommen nur für eine Dispersion aus monodispersen Partikeln korrekt. Liegen in der realen Dispersion aber Agglomerate vor, innerhalb derer sich die Streuwirkungsquerschnitte der einzelnen Primärpartikel überlappen, verändert dies die Streulichtverteilung gegenüber einer entsprechenden Dispersion nicht agglomerierter Partikel deutlich. Die Streulichtverteilung wird aber so interpretiert, als läge dem eine Dispersion nicht agglomerierter Partikel zugrunde. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Agglomeratgröße deutlich größer ist, als die Standardabweichung der Mehrfachmessung wiedergibt. Daher wird an dieser Stelle auf die Darstellung der Fehlerbalken verzichtet, da dies eine Genauigkeit suggerieren würde, die nicht gegeben ist. Wie groß die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der absoluten Agglomeratgröße ist, lässt sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht ermitteln. Die Untersuchung des Agglomerationsverhaltens gibt hier daher lediglich einen Trend wieder, der aber durchaus einen Vergleich zwischen den verschiedenen Flockungsmitteln zulässt. Bei der Auswertung der Versuchsreihen werden die absoluten $D(50)$ -Werte daher nur zur Beschreibung von Trends und Größenordnungen herangezogen.

Exkurs Ende

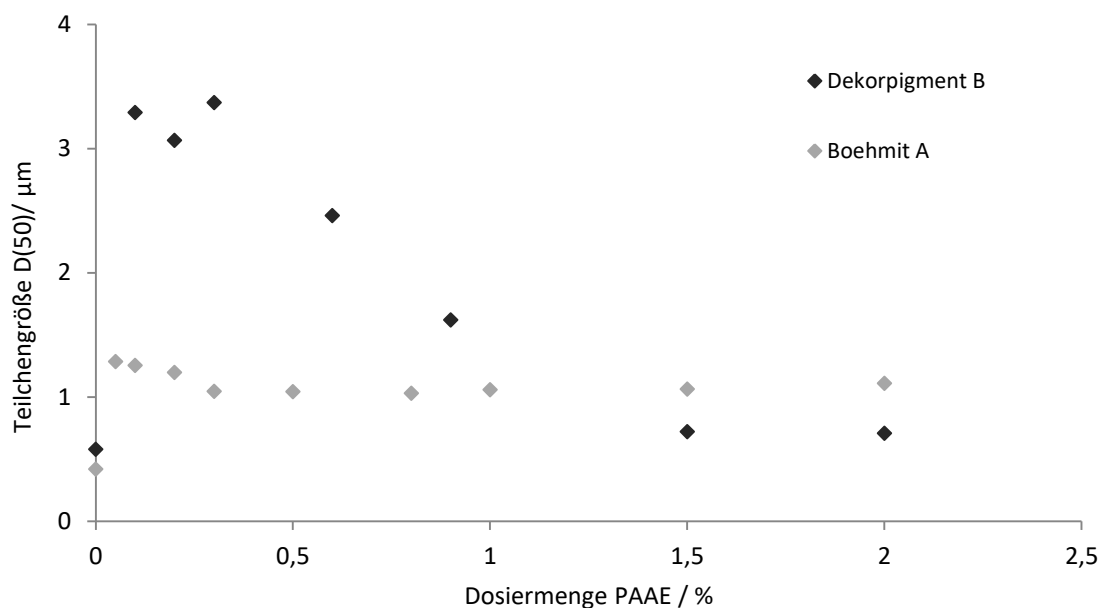


Abbildung 72: Mittlere Teilchengröße D(50) einer Dispersion von Dekorpigment B bzw. Boehmit A bei Dosierung variierender Mengen des Nassfestmittels PAAE.

Wie hier erkennbar ist, bestätigt sich die Annahme, dass Dekorpigment B in Anwesenheit von PAAE deutlich stärker agglomeriert als Boehmit A. Bereits ab einer Dosiermenge von 0,05% PAAE zeigen beide Dispersionen einen Anstieg der mittleren Teilchengröße, während die maximale Teilchengröße des Boehmit A aber gering ansteigt, deutet die maximale Teilchengröße von Dekorpigment B auf die Bildung großer Agglomerate hin. Zwar zeigt das Boehmit durch die Protonierung der amphoteren Al-OH-Gruppen über den für die Blattbildung relevanten pH-Bereich durchgängig ein hohes, positives Zetapotential, da es sich bei hier aber immer um ein Protonierungs-/ Deprotonierungsgleichgewicht handelt, verfügt es dennoch über eine geringe Zahl anionischer Oberflächengruppen, welche mit dem kationischen Flockungsmittel wechselwirken können. So erklärt sich, dass immerhin eine gewisse Agglomeration des Boehmit A in Anwesenheit des Nassfestmittels PAAE auftritt. Im Gegensatz zum Boehmit A sinkt die Teilchengröße von Dekorpigment B allerdings ab einer PAAE Menge von 0,5% mit zunehmender PAAE Dosierung wieder. Durch die hohe PAAE Menge erfolgt eine Umladung des Pigmentes, sodass das Nassfestmittel hier wie in Kapitel 4.5.5. beschrieben nicht mehr flockend, sondern stabilisierend wirkt. Bei Boehmit A ist der Effekt über den geprüften Dosiermengenbereich nicht zu beobachten, da durch die geringe Affinität des Nassfestmittels zur Boehmit-Oberfläche keine ausreichende PAAE-Menge adsorbiert werden kann, um einen stabilisierenden Effekt zu erzielen.

Durch das unterschiedliche ausgeprägte Agglomerationsverhalten beider Komponenten kann eine Homoagglomeration der TiO_2 -Pigmente mit ihresgleichen begünstigt sein. Um mit der eingesetzten Extendermenge die maximal mögliche Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente zu erzielen, muss die Durchmischung beider Komponenten in den Füllstoffansammlungen sehr homogen sein. Dies wäre dann zu erwarten, wenn die Agglomeration beider Komponenten durch das Nassfestmittel gleich stark

ausgeprägt ist. Im Folgenden soll daher durch die Dosierung von Stabilisatoren auf die TiO₂- bzw. Boehmit-Dispersion eine Angleichung der Oberflächenladung erzielt werden, sodass das Nassfestmittel keinen Unterschied zwischen beiden Komponenten „sieht“ und mit beiden Komponenten gleichermaßen wechselwirkt.

In der Lackindustrie werden zur effektiven Stabilisierung der TiO₂-Pigmente in der Lackrezeptur meist Polyphosphat- oder Polyacrylat-Stabilisatoren eingesetzt. Unter Polyphosphat-Stabilisatoren versteht man allgemein Salze der Polyphosphorsäure und einwertiger Metalle wie Natrium oder Kalium mit einer Summenformel M_{n+2}P_nO_{3n+1} mit n=15 bis 20.⁴⁷ Sie sind im eigentlichen Sinn keine Polymere, sondern eher ein Oligomer. In wässriger Lösung dissoziieren die Metallionen und es bilden sich die eigentlichen Polyphosphat-Anionen (siehe Abb. 73), welche auf die Oberfläche der Pigmentteilchen adsorbieren und hier eine Stabilisierung durch elektrostatische Abstoßung bewirken. Bei den hier geprüften Polyphosphat handelt es sich um ein Natriumsalz mit n=6 bis 10.⁴⁷

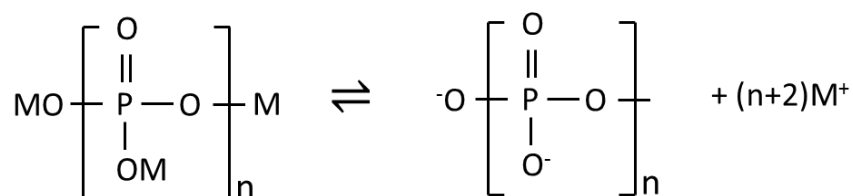


Abbildung 73: Dissoziation des Natrium-Polyphosphat-Stabilisators in wässriger Lösung

Polyacrylat-Stabilisatoren stellen eine weitere große Gruppe der industriell eingesetzten Stabilisatoren dar. Bei dem hier verwendeten Polyacrylat handelt es sich um ein Natriumsalz der Polyacrylsäure mit der Sommerformel $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Na})-]_n$ einem mittleren Molekulargewicht laut Hersteller von 4000g/mol.

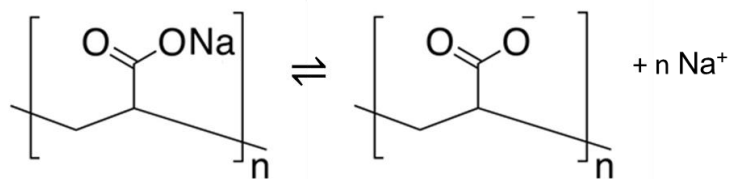


Abbildung 74: Dissoziation des Natrium-Polyacrylat-Stabilisators in wässriger Lösung

In wässriger Lösung dissoziiert die Natriumacrylatgruppe und hinterlässt eine Carboxylatfunktion (s. Abb. 74), welche sehr gut an oxidische Oberflächen koordiniert, weshalb sie sich für eine Vielzahl an Füllstoffen zur Stabilisierung eignen.^{40, 47} Neben der elektrostatischen Abstoßung durch Aufbringung anionischer Gruppen tragen Polyacrylate über einen sterischen Anteil zur Stabilisierung bei. Die Abstoßung der anionischen Gruppen innerhalb der Polymerkette bewirkt eine zusätzliche Aufweitung

des Polymerknäules und somit eine effektivere sterische Stabilisierung. Mittels dieser beiden Stabilisator-Typen soll die Oberflächenladung von Dekorpigment B und Boehmit A angeglichen werden, sodass beide Komponenten eine vergleichbare anionische Ladung tragen und so in gleicher Weise mit dem kationischen Nassfestmittel wechselwirken. Als Maß für die Oberflächenladung dient der Verlauf des Zetapotentials der jeweiligen Dispersionen über einen pH-Bereich von pH 3 bis 9 nach der in Kapitel 7.4.4. beschriebenen Methode. Zur Abschätzung der optimalen Dosiermenge wurden in Vorarbeiten bereits Zetapotentialmessungen bei verschiedenen Stabilisatormengen durchgeführt. Es zeigte sich, dass durch die hohe Verdünnung der Dispersionen, welche zur Messung des Zetapotentials im Zetasizer erforderlich ist, bei Dosiermengen $< 1,2\%$ keine stabile anionische Oberflächenladung mehr messbar ist. Da entsprechend niedrige Feststoffgehalte auch während der Blattbildung gegeben sind, soll die die Oberflächenladung auch bei hohen Verdünnungen ausreichend stabil sein. Daher wird die Dosiermenge der Stabilisatoren auf $1,2\%$ festgelegt. Das Zetapotential hängt, wie in Kapitel 4.5.3. beschrieben, auch vom Elektrolytgehalt des Lösungsmittels ab, daher wird die Oberflächenladung der Dispersionen bei einer Leitfähigkeit von $720\mu\text{S}/\text{cm}$ überprüft, was der Leitfähigkeit der Zellstoffsuspension bei der Blattbildung entspricht. Die Näherung des Zetapotentials als Sternpotential ist bei hohen Elektrolytgehalten nicht mehr korrekt, da durch die Kompression der diffusen Schicht der Potentialabfall von der Sternschicht zur Scherebene zu stark ausgeprägt ist. Das gemessene Potential an der Scherebene ist so deutlich kleiner als das Sternpotential. Dies ist aber nicht zwingend ein Nachteil, da auch nur das reduzierte Oberflächenpotential nach außen hin sichtbar ist und dies letztlich die Interaktionen mit dem Flockungsmittel bestimmt. Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Abbildung 75 dargestellt.

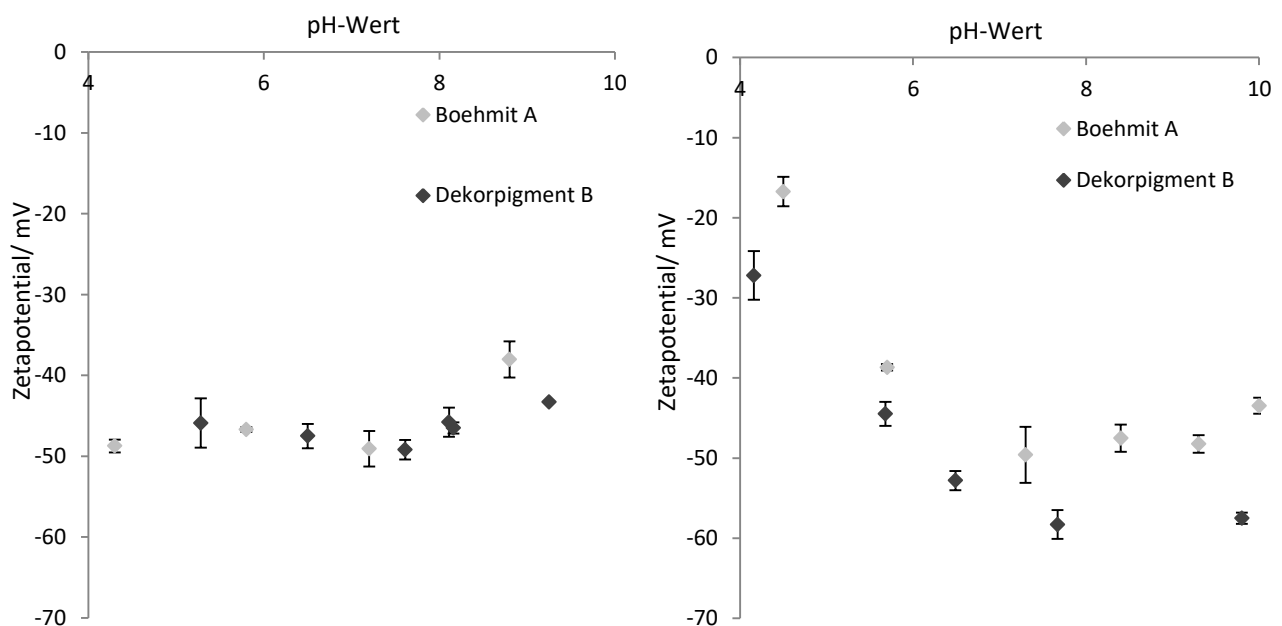


Abbildung 75: Vergleich des Zetapotentials von Boehmit A und Dekorpigment B bei Dosierung von jeweils 1,2% des Stabilisators Polyphosphat (links) und Polyacrylat (rechts) in Abhängigkeit des pH-Wertes in Anwesenheit hoher Elektrolytmengen.. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der Einzelwerte.

Zunächst zeigt sich in dieser Versuchsreihe, dass die Dosierung der geprüften Stabilisatoren wie erwartet den Verlauf des Zetapotentials über den betrachteten pH-Bereich maßgeblich verändert (vgl. Abb. 71). Mit Polyacrylat und Polyphosphat stellt ist für Boehmit A und Dekorpigment B über den geprüften pH-Bereich eine vergleichbares, betragsmäßig hohes negatives Zetapotential ein.

Anhand des Zetapotentials sind die Partikel in Lösung so für das Flockungsmittel nicht zu unterscheiden und sollten gleichermaßen mit dem Nassfestmittel wechselwirken. Dies soll im Folgenden durch Bestimmung des Agglomerationsverhaltens gegenüber dem Nassfestmittel PAAE nach der bereits zuvor beschriebenen Methode belegt werden. Als Referenz dient hier jeweils das Agglomerationsverhalten gegenüber PAAE von Boehmit A und Dekorpigment B ohne Stabilisator.

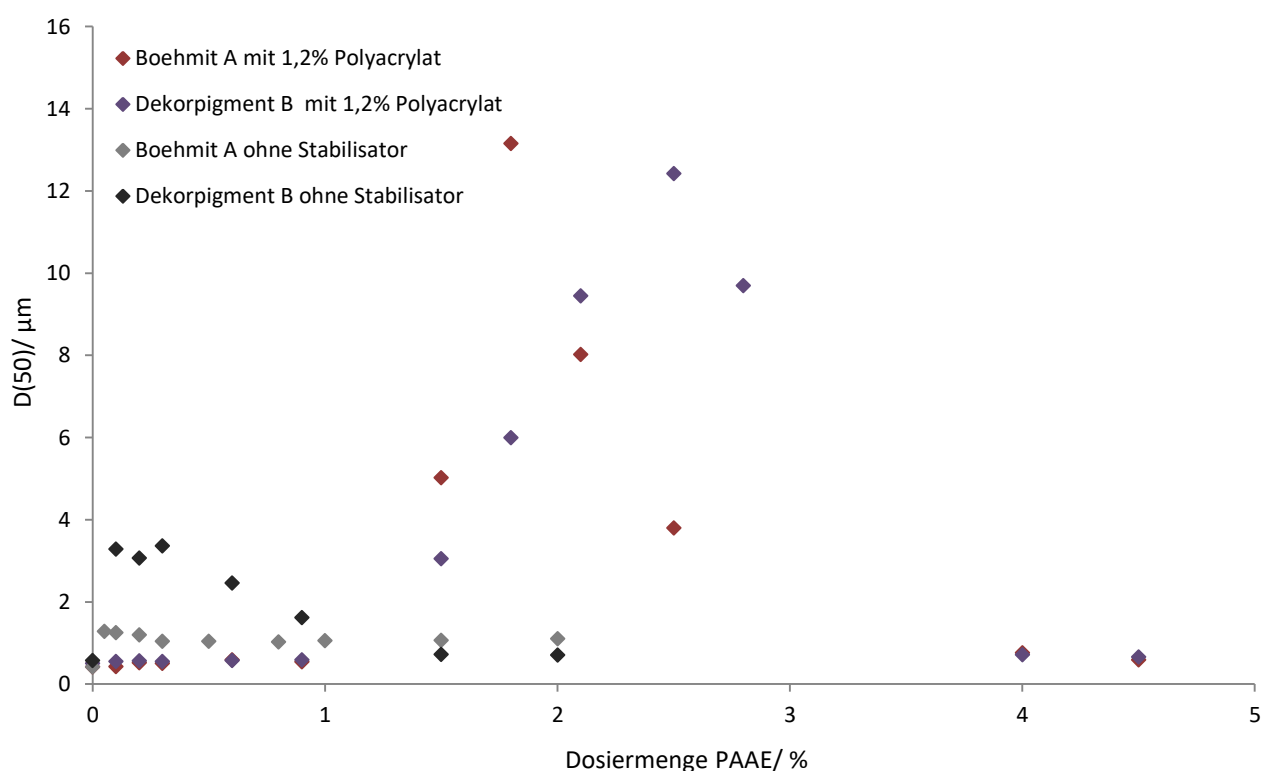


Abbildung 76: Mittlere Teilchengröße D(50) einer Dispersion von Dekorpigment B bzw. Boehmit A mit 1,2% Polyacrylat bei Dosierung variierender Mengen des Nassfestmittels PAAE im Vergleich zur Referenz ohne Polyacrylat.

Durch die Dosierung von Polyacrylat und Polyphosphat verschiebt sich die Agglomeration von Boehmit A und Dekorpigment B Pigmente allgemein zu höheren PAAE-Dosiermengen hin. Hier bleibt zunächst die Ausgangs-Teilchengrößenverteilung der Dispersion erhalten, erst ab einer kritischen PAAE Dosiermenge setzt eine Agglomeration ein. Die dann erzeugten Agglomerate sind aber um ein vielfaches größer als bei der jeweiligen Referenz ohne Stabilisator Dosierung. Auch tritt ein stabilisierender Effekt erst bei extrem hohen Dosiermengen ein.

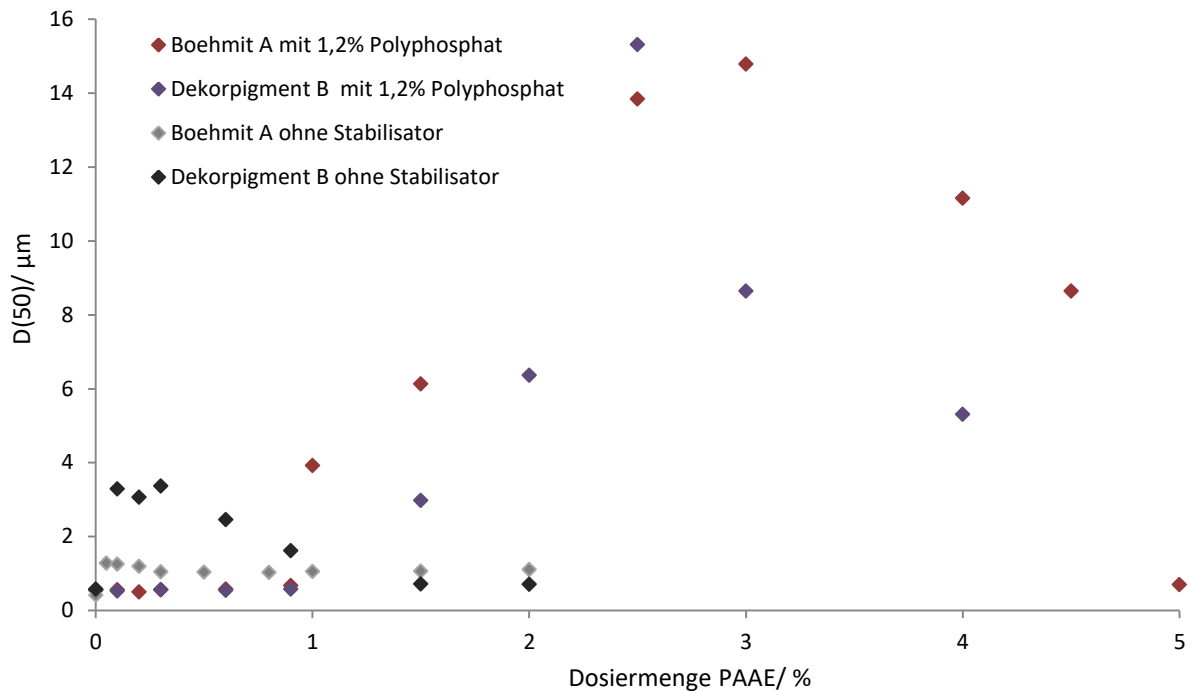


Abbildung 77: Mittlere Teilchengröße D(50) einer Dispersion von Dekorpigment B bzw. Boehmit A mit 1,2% Polyphosphat bei Dosierung variierender Mengen des Nassfestmittels PAAE im Vergleich zur Referenz ohne Polyphosphat.

In der Literatur findet sich hierzu das Modell der verzögerten Flockung: Bei stabilisierten Füllstoffsuspensionen findet eine Agglomeration erst ab einer kritischen Dosiermenge statt, ab hier folgt aber der vollständige Kollaps der Dispersion. Ursächlich ist hier, dass durch die Stabilisierung der Füllstoffe die Wahrscheinlichkeit einer Agglomeration zweier Partikel, wenn sie in Lösung miteinander kollidieren, herabgesetzt wird, sodass sich die Flockungsgeschwindigkeit stark reduziert. Erst ab einer kritischen Flockungsmitteldosiermenge wird dieser Effekt durch eine ausreichend hohe Anzahl an Flockungsmittelmolekülen kompensiert und der Übergang zu einer schnellen, unkontrollierten Flockung erfolgt ⁴⁶.

Inwiefern sich die Angleichung der Oberflächenladung und das veränderte Agglomerationsverhalten auf die Verteilungsgüte von Dekorpigment B und Boehmit A und somit auf die Streueffizienz der TiO₂-Pigmente auswirkt, soll nun in Blattbildungsversuchen geprüft werden. Dazu werden mit den stabilisierten Dispersionen nach der in 7.2. beschriebenen Methode und Rezeptur Dekorpapiere mit hergestellt und zu Dekorlaminaten verarbeitet.

Die Einsatzmengen von TiO₂ und Extender werden so gewählt, dass Gesamtfüllstoffgehalt der Muster zu 33% aus Boehmit A und 67% Dekorpigment B besteht. Die Opazität der Lamine wurde in Anhängigkeit des Gesamtasche-Gehaltes der Dekorpapiermuster ausgewertet und ist in Abbildung 78 dargestellt. Alle Muster und die Referenz enthalten hier den gleichen Extenderanteil am Gesamtfüllstoffgehalt, da hier bewertet werden soll, ob sich die TiO₂-Effizienz mit der gegebenen

Extendermenge durch eine Verbesserung der TiO₂-Extender-Verteilung gegenüber der Standradblattbildung ohne Stabilisator verändert. Daher kann der Einfluss der Stabilisatoren auf die TiO₂-Effizienz gegenüber der Referenz ohne Stabilisator auch anhand des Gesamtaschegehaltes bewertet werden. Gleichzeitig ist so auch der Einfluss der Stabilisatoren auf die Retention erkennbar, da die Füllstoff-Zugabemengen für die drei Messpunkte pro Versuchsreihe konstant gehalten wurden (vgl. 7.2.2.).

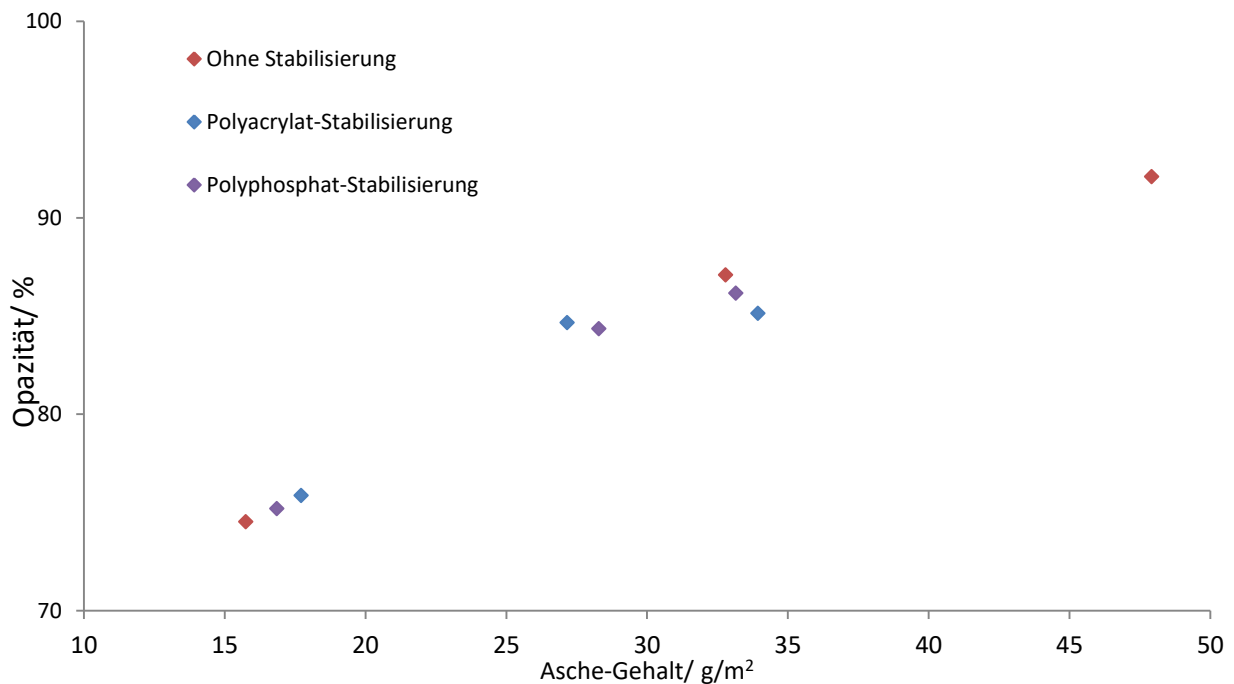


Abbildung 78: Opazität von Dekorlaminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A unter Verwendung von 1,2% Polyphosphat bzw. Polyacrylat und 0,5% PAAE während der Blattbildung im Vergleich zur Referenz ohne Stabilisierung.

Überraschend ist zunächst, dass sich durch die Verwendung der Stabilisatoren keine signifikante Veränderung der TiO₂-Effizienz gegenüber der Referenz ohne Stabilisator ergibt. Deutliche Unterschiede zeigen sich aber in der Retention, insbesondere im Bereich hoher Gesamtaschegehalte. Hier lässt sich ohne Stabilisator bei gleicher Füllstoffdosierung ein über 10g/m² höherer Gesamtaschegehalt erzielen.

Im Hinblick auf die zuvor bei den Stabilisatoren beobachteten Agglomeratgrößen (vgl. Abb. 77 und 78) war diese Abnahme der Retention zunächst nicht zu erwarten. Je größer die erzeugten Füllstoff-Agglomerate, desto höher sollte auch die Füllstoffretention sein. Allerdings hängt die Retention neben der Größe der erzeugten Agglomerate auch von der Anzahl der erzeugten Agglomerate ab. So ist davon auszugehen, dass sich durch die verzögerte Flockung zwar insgesamt weniger, aber dafür sehr große Agglomerate bilden. Eine Verbesserung der Verteilung von TiO₂ und Extender in den Füllstoffansammlungen durch die Aufbringung eines Stabilisators kann anhand dieser Ergebnisse nicht

bestätigt, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Da hier durch die Stabilisatoren in Kombination mit dem Nassfestmittel sehr große Agglomerate erzeugt wurden, könnte ein positiver Effekt der Stabilisatoren auf die TiO_2 -Extender-Verteilung durch eine ungleichmäßigere Gesamtverteilung der Füllstoffe im Papier überlagert werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich dieser Ansatz aus der Lackherstellung nicht unmittelbar auf das Dekorpapier übertragen lässt. Das Flockungsverhalten gegenüber dem Nassfestmittel wird durch die Verwendung der Stabilisatoren zunächst lediglich verzögert, ab einer kritischen PAAE-Dosiermenge zeigt sich eine noch stärkere Agglomeration als ohne Stabilisator.

Das zuvor definierte Ziel (vgl. 5.4.), kontrolliert Agglomerate mit homogener TiO_2 -Extender-Verteilung zu erzeugen, lässt sich so nicht erreichen. Vielmehr zeigt sich eine hohe Komplexibilität der Steuerung der Füllstoffagglomeration beim Zusammenspiel entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte bei der Blattbildung. Dies wird nach Abschluss der Untersuchungen im Hinblick auf die großtechnische Papierherstellung noch diskutiert. Die Verwendung eines Stabilisators soll aber an späterer Stelle ebenfalls noch einmal aufgegriffen werden (s. Kapitel 5.4.4.).

Im Folgenden werden zunächst grundlegende Untersuchungen zur Agglomeration von TiO_2 und Extender durchgeführt, mit dem Ziel, die Agglomeratgröße im Blattbildungsprozess zu kontrollieren.

5.4.2. Kontrolle der Agglomeratgröße durch Auswahl des Flockungsmittels

Bei kationischen Flockungsmitteln wird, je nach Eigenschaften und Anwendungsziel, zwischen Fixiermittel und Retentionsmittel unterschieden, es existieren aber nur grobe Zuordnungen und keine exakten Definitionen. Daher wird im Folgenden keine Unterscheidung vorgenommen und alle kationischen Papieradditive werden als Flockungsmittel bezeichnet.

Bei der bisher beschriebenen Dekorpapierherstellung im Labor wird das Nassfestmittel PAAE zur Retention eingesetzt, da es zur Einstellung der Nassfestigkeit für die Weiterverarbeitung ohnehin erforderlich ist. Die Nassfestigkeit wird nun aber bei den folgenden Grundlagenuntersuchungen zum Einfluss der Flockungsmittelleigenschaften auf die TiO_2 -Effizienz zunächst außer Acht gelassen und nur die TiO_2 -Effizienz bei alleiniger Dosierung verschiedener Flockungsmittel untersucht. Die Wechselwirkungen der Flockungsmittel in Kombination mit Nassfestmittel werden an späterer Stelle gesondert betrachtet.

Im Folgenden wird eine Auswahl von Flockungsmitteln zunächst mit der in 7.4.3. beschriebenen Methode hinsichtlich ihres Agglomerationsverhaltens gegenüber Dekorpigment B und Böhmit A bewertet. Dann werden die Flockungsmittel nach der in 7.2. beschriebenen Methode und Rezeptur in der Blattbildung zur Herstellung von Dekorpapiermustern eingesetzt.

Die Blattbilderversuche erfolgen wie auch schon zuvor durch die Vorlage einer fixen Menge Zellstoffsuspension, der Zugabe variierender Mengen der TiO₂-Extender-Dispersion und der anschließenden Dosierung des entsprechenden Flockungsmittels. Die Retention während der Blattbildung wird anhand des Gesamtaschegehaltes der Papiere bestimmt. Da die Füllstoff-Zugabemengen für die drei Versuchspunkte jeder Versuchsreihe gleich gewählt wurden, lässt sich die jeweilige Retention anhand der Messpunkte einfach berechnen.

Für die Auswertung der Retention in Abhängigkeit der Flockungsmitteldosiermenge (s. Abb. 89) wurde die Retention dennoch nach der untenstehenden Formel berechnet. Die Füllstoff-Retention ist auch abhängig vom Zellstoff-Füllstoff-Verhältnis, denn je höher die relative Zellstoffmenge im Vergleich zur Füllstoffmenge ist, desto höher ist auch die relative Füllstoff-Retention. Daher ist es nicht sinnvoll, die Retentionswerte über die gesamte Versuchsreihe mit variierenden Füllstoffzugabemengen (Vgl. 7.2.2.) zu mitteln. Stattdessen sollte sie für eine fixe Füllstoffzugabemenge berechnet und verglichen werden. Daher wird die Retention hier stets für den Versuchspunkt mit der maximalen Füllstoffzugabemenge von 1,75g Füllstoff pro Laborblatt nach der untenstehenden Formel aus dem absoluten Aschegehalt des Laborblattes und der Füllstoffzugabe bei der Blattbildung bestimmt.

$$Retention (\%) = \frac{Aschegehalt_{Laborblatt_{absolut}}}{Füllstoffzugabe_{absolut}} * 100 \quad \text{Glg. 20}$$

Die Dekorpapiermuster werden anschließend zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Lamine wird nach der in 7.4.1. beschriebenen Methode bestimmt und als Funktion des Gesamtaschegehaltes ausgewertet. Da alle Muster mit der gleichen Einsatzmenge Boehmit hergestellt wurden, kann zur Auswertung der Effizienz der Verlauf der Opazität als Funktion des Gesamtaschegehaltes betrachtet werden. Es soll außerdem geprüft werden, ob sich eine Abhängigkeit der TiO₂-Effizienz und der Retention von der Größe der gebildeten Agglomerate ableiten lässt. Gemäß der zu Beginn des Kapitels beschriebenen Modellvorstellung sollte die Bildung kleinerer Agglomerate zu einer gleichmäßigeren Füllstoffverteilung über das Papier und somit zu einer höheren TiO₂-Effizienz führen.

Gleichzeitig soll untersucht werden, inwiefern die Größe der gebildeten Agglomerate von den Eigenschaften des Flockungsmittels, insbesondere der Kettenlänge und der Ladungsdichte des Polymers, abhängt. Daher werden hier zwei Flockungsmittel-Musterserien verwendet: Zum einen eine Serie Polyvinylamine (PVAm 1 bis 3) mit vergleichbarem Molekulargewicht (M_w) und variierender Ladungsdichte. Zum anderen wird eine Serie linearer, quaternärer Polyamine (PA 1 bis 3), copolymerisiert aus Epichlorhydrin und Dimethylamin, mit vergleichbarer Ladungsdichte und variierendem Molekulargewicht, angewandt. Die Herstellung und Strukturformeln der beiden Flockungsmitteltypen sind in Abbildung 79 dargestellt.

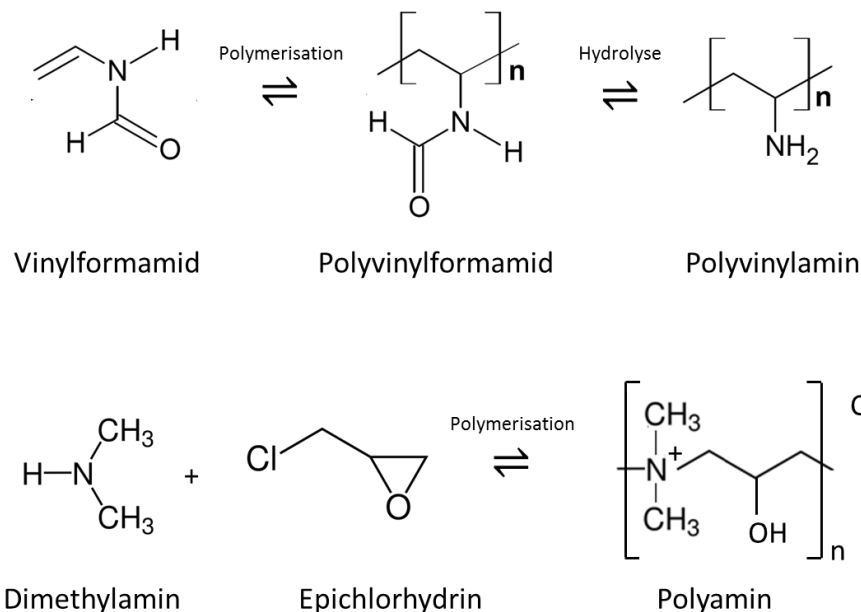


Abbildung 79: Herstellung des Polyvinylamins und des quaternären Polyamins

Die Herstellung von Polyvinylamin erfolgt wegen der Enamin-Tautomerie nicht über das Monomer Vinylamin, sondern über eine polymeranaloge Hydrolyse des Polyvinylformarmid. Der Hydrolysegrad ist hier daher ein Maß für die Menge der geladenen Amin-Gruppen, sodass sich so Polymere unterschiedlicher Ladungsdichte herstellen lassen.⁶⁰

Während das die Polyamine PA 1 bis PA 3 durch die quaternäre Amingruppe permanent kationisch geladen sind, entsteht die kationische Ladung dieser Polyvinylamine durch Protonierung der Aminogruppen in wässriger Lösung, wie in Abbildung 80 dargestellt.

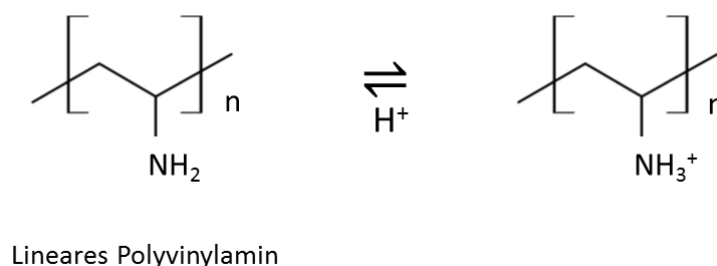


Abbildung 80: Herstellung von Polyvinylamin über die Hydrolyse von Polyvinylformamid

Folglich ist die Ladungsdichte dieses Flockungsmittels sensitiv gegenüber dem pH-Wert der Umgebung. Die Überprüfung der Ladungsdichte erfolgte daher durch eine Polyelektrolyttitration mittels eines Partikelladungsdetektors (Particle Charge Detector, PCD) stets bei pH 8, dem pH-Wert der Flockungsmitteldosierung, bei dem das Flockungsmittel letztlich auch eingesetzt wird. Die Charakterisierung der beiden Musterserien ist in Tabelle 17 zusammengefasst. Wie hier erkennbar ist, variiert bei der Polyamin-Serie das Molekulargewicht bei vergleichsweise hoher Ladungsdichte, die

PVAm-Serie hingegen variiert die Ladungsdichte bei einem insgesamt hohen Molekulargewicht. Diese Versuchstypen decken die Versuchsmatrix aus Molekulargewicht und Ladungsdichte nur teilweise ab, sind aber exemplarisch für die kommerziell verfügbaren Flockungsmittel für die Dekorpapierherstellung. Anhand dieser Versuchsreihen soll grundsätzlich ein Einfluss der Ladungsdichte und des Molekulargewichtes des Flockungsmittels auf die TiO₂-Effizienz überprüft werden.

Tabelle 17: Charakterisierung der Polyamine bei vergleichbarem Feststoffgehalt von 50%, gemessen bei pH 7.

*Molekulargewicht laut Hersteller

Muster	PCD/ meq/g	M _W /kg/mol*
PA 1: Geringes M _W	7,1±0,3	12 ±3
PA 2: Mittleres M _W	7,2±0,2	150 ±50
PA 3: Hohes M _W	7,0±0,3	750 ±150
PVAm 1: Hydrolysegrad 10%	2,8±0,2	325 ±25
PVAm 2: Hydrolysegrad 30%	4,8±0,5	325 ±25
PVAm 3: Hydrolysegrad 95%	6,9±0,5	325 ±25

Zunächst wurde nach der in Kapitel 7.4.3 beschriebenen Methode die Agglomerationsneigung der Flockungsmittel gegenüber Boehmit A und Dekorpigment B untersucht. Die mittlere Teilchengröße ist in Abbildung 81 und 82 als Funktion der Flockungsmitteldosiermenge zusammengefasst.

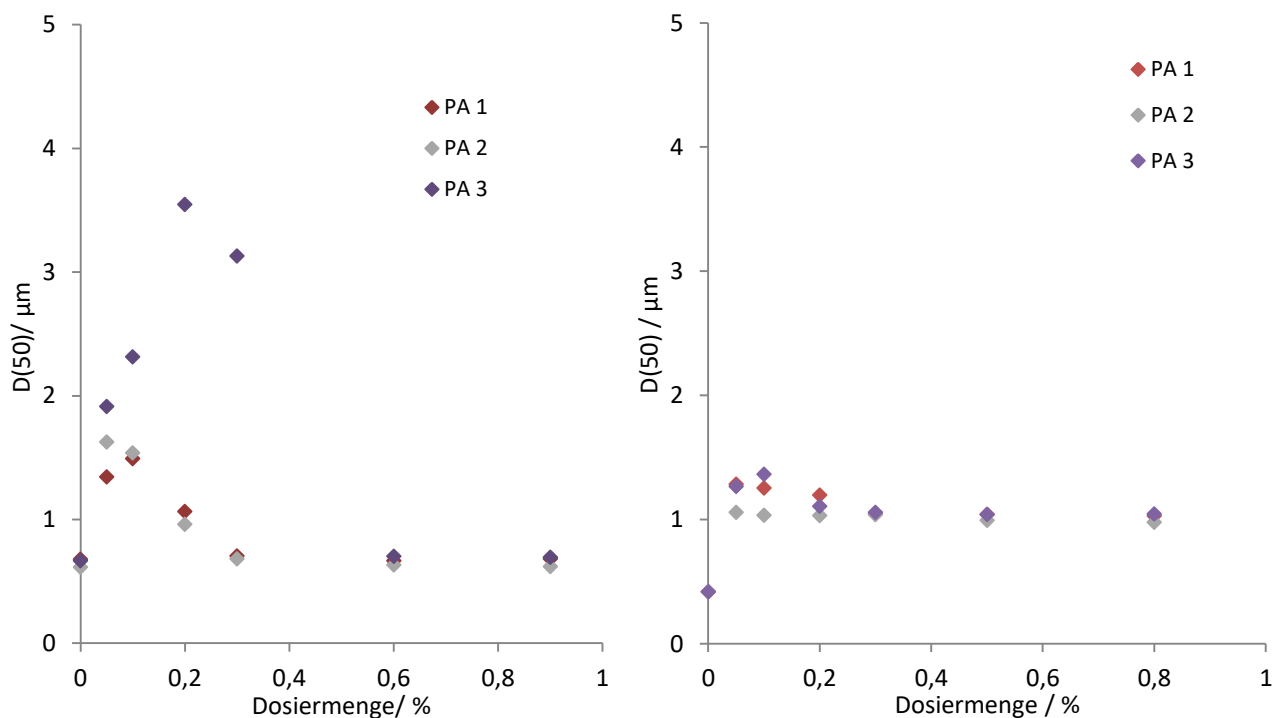


Abbildung 81: Mittlere Teilchengröße D(50) der Titandioxid-Dispersion (links) und der Boehmit-Dispersion (rechts) in Abhängigkeit der Dosiermenge von PA 1, PA 2 und PA 3

Bei Dosierung der PA 1 und 2 mit geringem und mittlerem Molekulargewicht auf die TiO_2 -Dispersion zeigen sich kaum Unterschiede hinsichtlich der Größe der erzeugten Agglomerate, die maximale Agglomeratgröße liegt hier bei etwa $1,5\mu\text{m}$. PA 3 hingegen führt zu einem deutlich stärkeren Anwachsen der Agglomerate, hier liegt das Maximum bei $>3\mu\text{m}$. Mit allen drei Polyaminen tritt bei hohen Dosiermengen ein stabilisierender Effekt auf, wie bereits in Kapitel 5.4.1. für PAAE beschrieben. Bei PA 1 und 2 fällt die mittlere Teilchengröße bereits ab einer Dosiermenge von 0,3% auf die Ausgangsgröße zurück, bei dem langkettigen PA 3 erst bei deutlich höheren Dosiermengen. Die nötige Flockungsmittelkonzentration zur Erzielung des stabilisierenden Effektes ist nach den oben gezeigten Ergebnissen unter anderem von der mittleren Kettenlänge der Flockungsmittel abhängig.

Wie bereits in der Einleitung (vgl. Kapitel 4.5.5.) beschrieben, erfolgt die Flockung bei Polyelektrolyten mit geringem oder mittlerem Molekulargewicht nach dem Mosaik-Flockungsmechanismus. Die Polymere bilden kationische Bereiche auf der anionischen Partikeloberfläche. Treffen sich so zwei Partikel in einer günstigen geometrischen Anordnung, sodass jeweils die kationischen Bereiche mit den anionischen wechselwirken können, bilden sich kleine kompakte Flocken.

Bei Polyelektrolyten mit hohem Molekulargewicht erfolgt die Flockung nach dem Brückenbildungsmechanismus, d. h. das Flockungsmittel adsorbiert nicht vollständig an der Partikeloberfläche, sondern verfügt noch über freie, in die Lösung hineinragende Polymerzüge und –enden. Diese adsorbieren wiederum an der Oberfläche eines weiteren Partikels und verbrücken diese so, was zu größeren, aber weniger kompakten Agglomeraten führt. Dies deckt sich auch mit den Ergebnissen der Agglomerationsuntersuchungen.

Bei Dosierung der PA auf die Boehmit-Dispersion zeigt sich, ähnlich wie bei der Dosierung des Nassfestmittels PAAE (Abb. 72), nur ein sehr geringer Anstieg der mittleren Teilchengröße. Da das Boehmit A bei pH-Wert 8 bereits ein positives Zetapotential hat, interagiert es nur geringfügig mit den kationischen Flockungsmitteln. Die Agglomerate wachsen durch Zugabe der Flockungsmittel nicht weiter an, es zeigt sich aber auch keinen stabilisierenden Effekt bei hohen Flockungsmitteldosiermengen.

Bei Dosierung der Polyvinylamine 1 bis 3 auf die TiO_2 -Dispersion zeigen sich ebenfalls deutliche Unterschiede in der mittleren Teilchengröße. Mit PVAm 1 liegt die maximale Teilchengröße $>8\mu\text{m}$, mit PVAm 2 bei ca. $6\mu\text{m}$ und mit PVAm 3 nur bei etwa $2\mu\text{m}$. Mit zunehmender Ladungsdichte sinkt hier die maximale Größe der gebildeten TiO_2 -Agglomerate. Bei einer hohen Ladungsdichte des Polymeres liegt dieses im thermodynamischen Gleichgewicht nahezu vollständig auf der Partikeloberfläche adsorbiert vor, da die Adsorption gegenüber der Desorption durch die elektrostatischen Wechselwirkungen begünstigt ist. Die Flockung erfolgt in diesem Fall nach dem Mosaik-Mechanismus und führt zu kleinen Agglomeraten. Bei niedriger Ladungsdichte des

Polyelektrolytes ist die Adsorption durch die elektrostatische Wechselwirkung weniger stark angetrieben, sodass die Polymerkette im thermodynamischen Gleichgewicht nicht vollständig auf der Partikeloberfläche adsorbiert vorliegt. Es liegen freie Polymerzüge und –enden vor, welche durch eine Flockung nach dem Brückenbildungsmechanismus große Agglomerate liefern.

Dies resultiert in der Bildung großer Agglomerate bei der Dosierung der PVAm 1 und 2 mit geringer bis mittlerer Ladungsdichte auf die verdünnte TiO₂-Dispersion. Das Boehmit hingegen zeigt hier, wie auch schon bei Dosierung der PA, eine geringe Wechselwirkung mit den kationischen Polyvinylaminen in Form von Agglomeratbildung (s. Abb. 82)

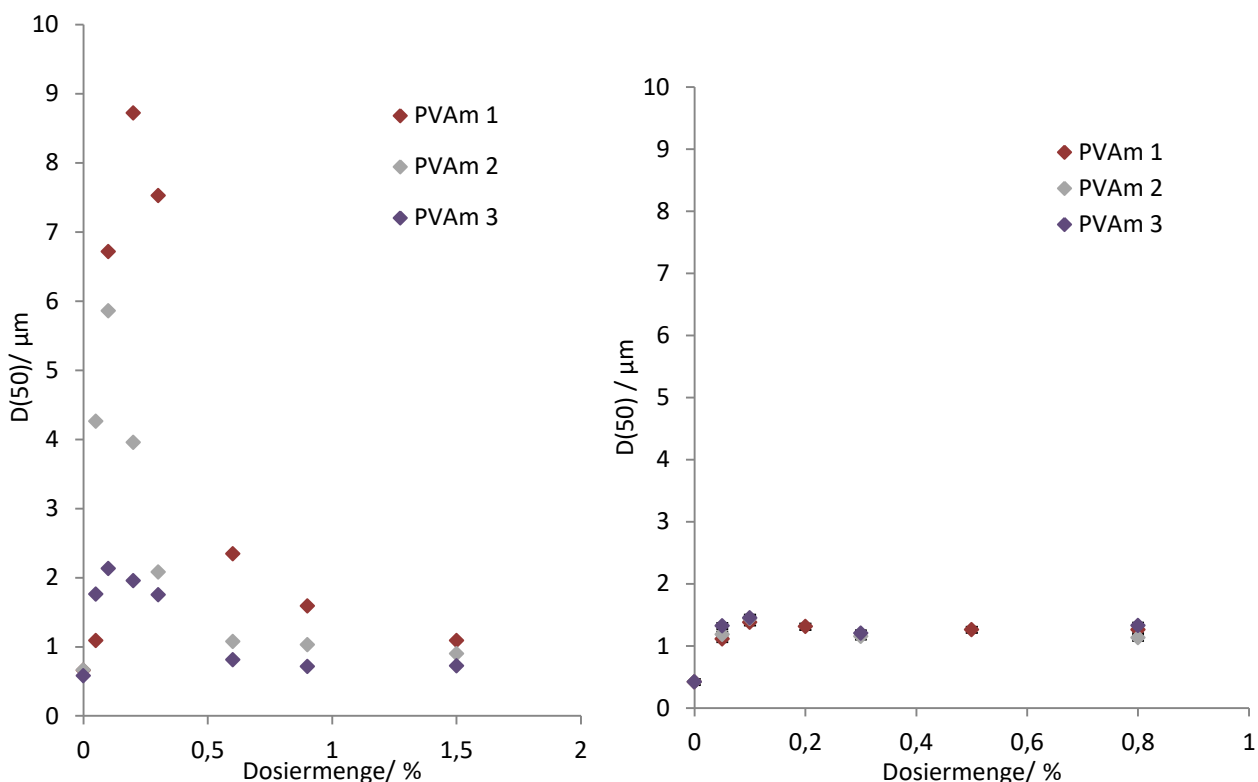


Abbildung 82: Mittlere Teilchengröße D(50) der Titandioxid-Dispersion (links) und der Boehmit-Dispersion (rechts) in Abhängigkeit der Dosiermenge von PVAm 1, PVAm 2 und PVAm 3

Im Folgenden sollen nun die unterschiedlichen Flockungsmittel in der Blattbildung angewendet werden. Es soll überprüft werden, inwiefern sich das unterschiedliche Agglomerationsverhalten der Flockungsmittel auf die Retention bei der Blattbildung und die Opazität nach Verarbeitung zum Dekorlaminat auswirkt. Es lässt sich vermuten, dass die Bildung kleinerer Agglomerate während der Blattbildung zu einer gleichmäßigeren Füllstoffverteilung über das Fasergefüge beiträgt und so zu einer gegenüber der Standardblattbildung erhöhten Opazität bei vergleichbarem Gesamtaschegehalt führt. Die Blattbildung erfolgt unter Einsatz von 33% Boehmit A und 67% Dekorpigment B bezogen auf den Gesamtfüllstoffeintrag nach der in 7.2. beschriebenen Methode. Statt des Nassfestmittels PAAE

wird hier nach Einarbeitung der Füllstoffdispersion in die Zellstoffsuspension jeweils 0,5% des entsprechenden Flockungsmittels in die Papiersuspension dosiert. Es werden, wie weiterhin in 7.2. beschrieben, Dekorpapiermuster mit variierenden Aschegehalten hergestellt und der Gesamtaschegehalt der Muster bestimmt. Für den dritten Versuchspunkt mit dem maximalen Füllstoffeintrag wird außerdem jeweils die Retention nach Gleichung 20 ermittelt. Die Dekorpapiermuster werden anschließend nach der in 7.2.3. beschriebenen Methode zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Dekorlamine wird bestimmt und als Funktion des Gesamtaschegehaltes ausgewertet. Als Referenz dient hier die Blattbildung mit der gleichen Füllstoffdispersion nach der Standardrezeptur mit 0,5% PAAE. Die Ergebnisse sind in Abbildung 83 und 84 dargestellt.

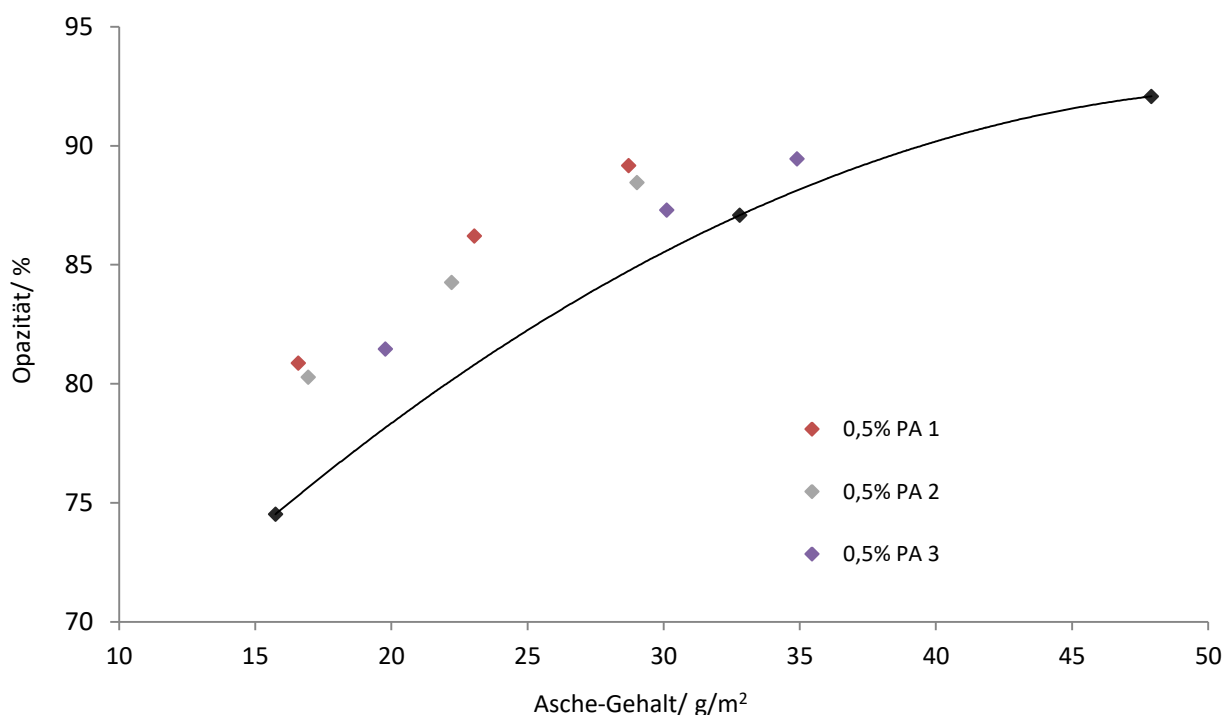


Abbildung 83: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von 0,5% PA 1, PA 2 und PA 3 und der Referenz mit 0,5% PAAE.

Zunächst ist die Retention mit den drei PA-Typen gegenüber der Blattbildung mit der entsprechenden Menge PAAE deutlich reduziert. PA 1 und 2 liefern hier vergleichbar die geringste Retention, allerdings ist die Opazität der entsprechenden Dekorlamine bei Verwendung von PA 1 und 2 während der Blattbildung bei vergleichbarem Gesamtaschegehalt gegenüber der Referenz deutlich erhöht. PA 3 liegt sowohl hinsichtlich der Retention, als auch der Opazität bei vergleichbarem Gesamtaschegehalt zwischen den beiden PA 1 und 2 und der Standardblattbildung mit PAAE.

Diese Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen der Agglomerationsuntersuchungen. Hier zeigten PA 1 und 2 gegenüber Dekorpigment B ein vergleichbares Agglomerationsverhalten mit einer gegenüber PA 3 vergleichsweise geringen maximalen Agglomeratgröße. Da die Größe der Agglomerate mit der

Retention während der Blattbildung korreliert, liegt es nahe, dass in der Blattbildung tatsächlich die Retention durch mechanische Filtration gegenüber der kolloidalen Retention durch Faser-Füllstoff-Flocken überwiegt. Da PA 1 und 2 bei gleicher Agglomerationsneigung auch eine ähnliche Effizienz liefern, ist davon auszugehen, dass die Effizienz bei Variation des Flockungsmittels hauptsächlich durch die Größe der Agglomerate bestimmt wird. Dies stützt die Vermutung, dass eine geringere Agglomeratgröße eine gleichmäßigere Verteilung der Füllstoffe im Papier ermöglicht und sich so positiv auch die Streueffizienz der TiO_2 -Pigmente auswirkt.

Dies wird nach den Untersuchungen zur Blattbildung mit den Polyvinylaminen noch näher durch REM-Analysen belegt. Zunächst lässt sich festhalten, dass ein PA-Flockungsmittel vergleichbarer Ladungsdichte mit geringem bis mittlerem Molekulargewicht gegenüber einem hochmolekularen Flockungsmittel

- a) Bei Dosierung auf eine Füllstoffdispersion zu deutlich geringeren Agglomeratgrößen führt
- b) In der Blattbildung vergleichsweise eine geringe Retention und eine hohe Opazität liefert

Um den Einfluss der Ladungsdichte bei vergleichbarem Molekulargewicht des Flockungsmittels auf die Retention während der Blattbildung und die Opazität der Muster nach Verarbeitung zum Dekorlaminat zu untersuchen, wird die entsprechende Versuchsreihe auch mit PVAm 1, 2 und 3 durchgeführt.

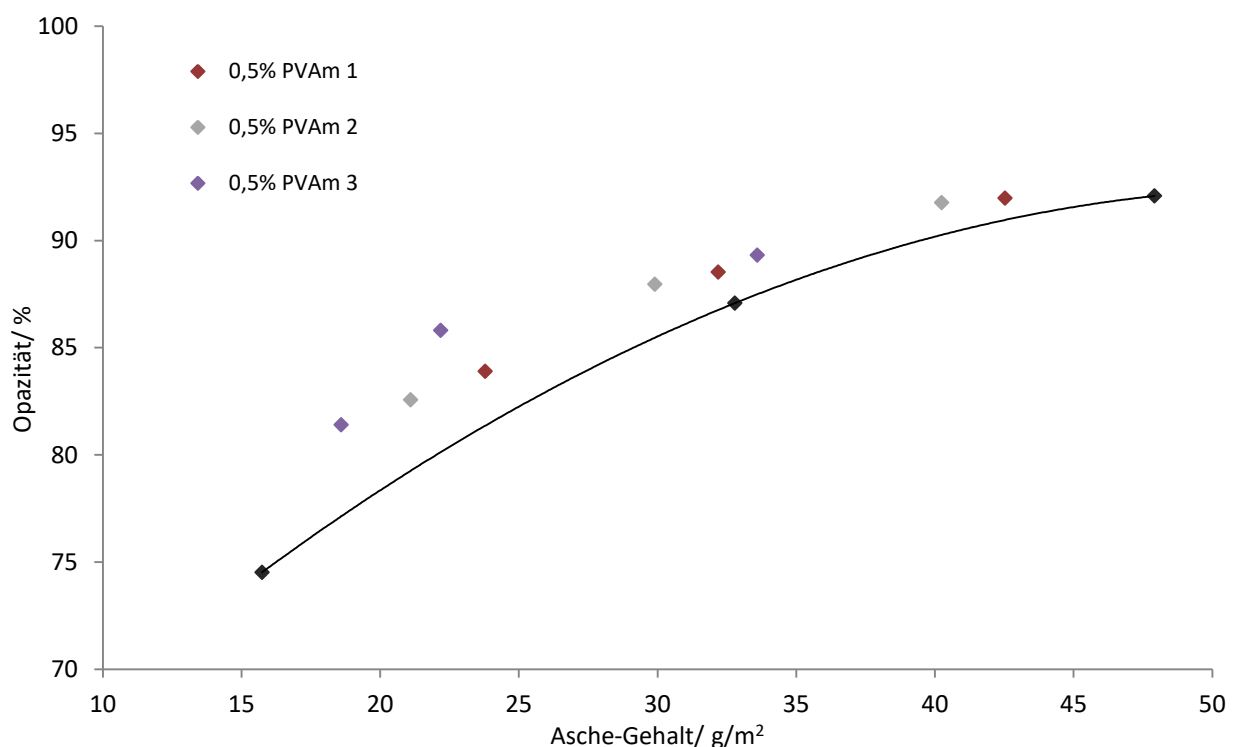


Abbildung 84: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von 0,5% PVAm 1, PVAm 2 und PVAm 3 und der Referenz mit 0,5% PAEE.

Auch in der Blattbildung mit den Polyvinylaminen 1, 2 und 3 (s. Abb. 84) ist die Retention gegenüber der Referenz mit PAAE reduziert. PVAm 3 zeigt hier die geringste und PVAm 1 die höchste Retention. Bis auf einen Versuchspunkt der Versuchsreihe PVAm 2 ist der Opazitätsverlauf als Funktion der Gesamtasche für alle drei PVAm-Typen vergleichbar, liegt aber insgesamt über dem Opazitätsverlauf der Standardblattbildung.

Anders als in der vorherigen Versuchsreihe spiegeln sich die Ergebnisse der Agglomeratgrößen-Messung in reiner Füllstoff-Dispersion zwar in der Retention während der Blattbildung, aber nicht in der TiO₂-Effizienz der Muster nach Verarbeitung zum Dekorlaminat wieder. Alle drei PVAm-Typen führen trotz deutlicher Unterschiede in der Retention zu einer vergleichbaren TiO₂-Effizienz, was zunächst überraschend ist.

Bis jetzt wurden der Einfluss der Ladungsdichte und des Molekulargewichtes der Flockungsmittel bei einer fixen Dosiermenge von 0,5% untereinander verglichen. Da die Größe der gebildeten Agglomerate auch von der Dosiermenge des Flockungsmittels abhängt, soll eine Auswahl der Flockungsmittel exemplarisch über einen breiteren Dosiermengenbereich untersucht werden. Dazu werden entsprechenden Blattbildungs-Versuchsreihen PA 1 und 3, sowie PVAm 1 und 3 mit den Dosiermengen 0,1%, 0,3% und 0,8% durchgeführt. Die Retention und die Opazität nach Verarbeitung zum Dekorlaminat werden in der bereits beschriebenen Weise ausgewertet.

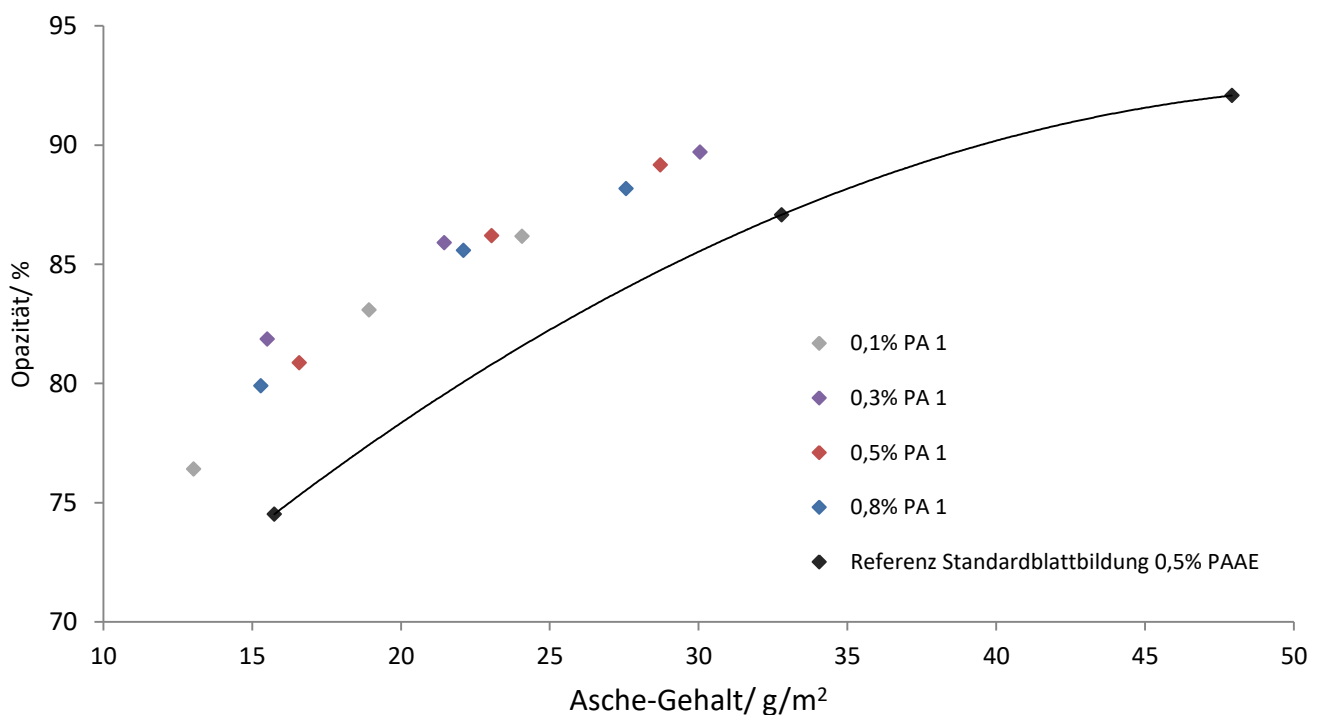


Abbildung 85: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Dosiermengen PA 1 und der Referenz mit 0,5% PAAE.

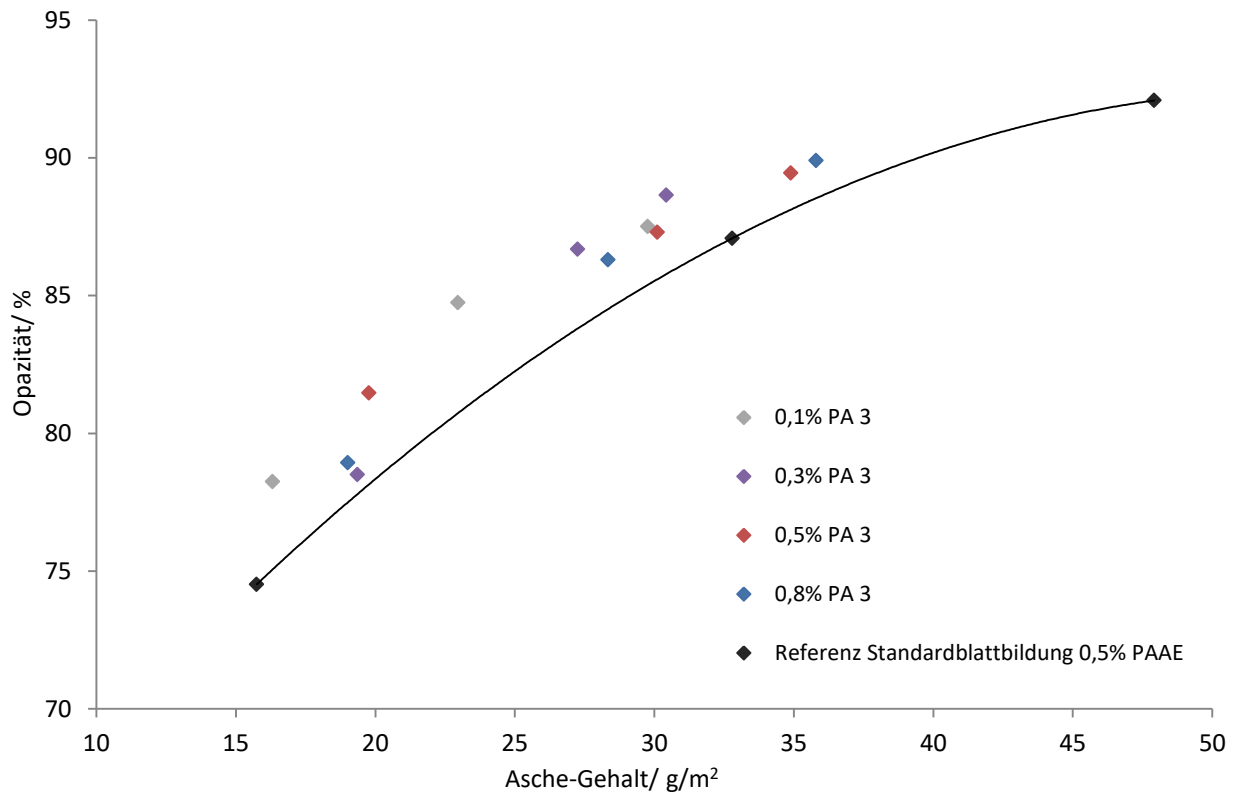


Abbildung 86: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Dosiermengen PA 3 und der Referenz mit 0,5% PA AE.

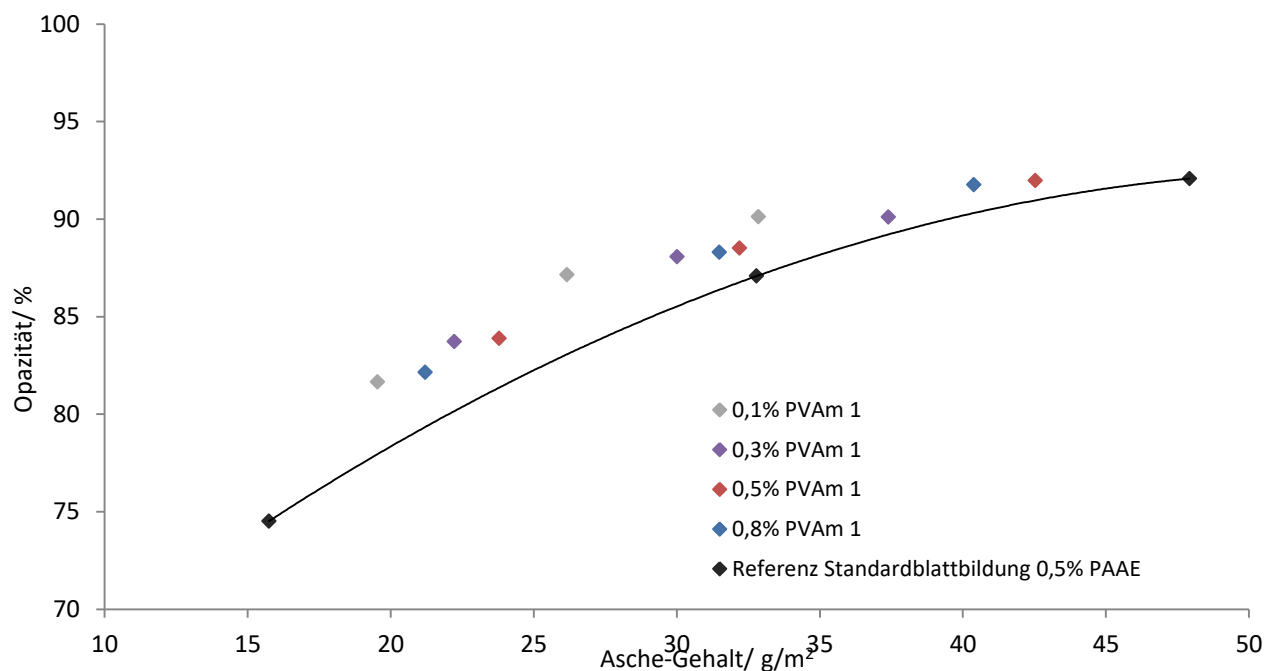


Abbildung 87: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Dosiermengen PVAm 1 und der Referenz mit 0,5% PA AE.

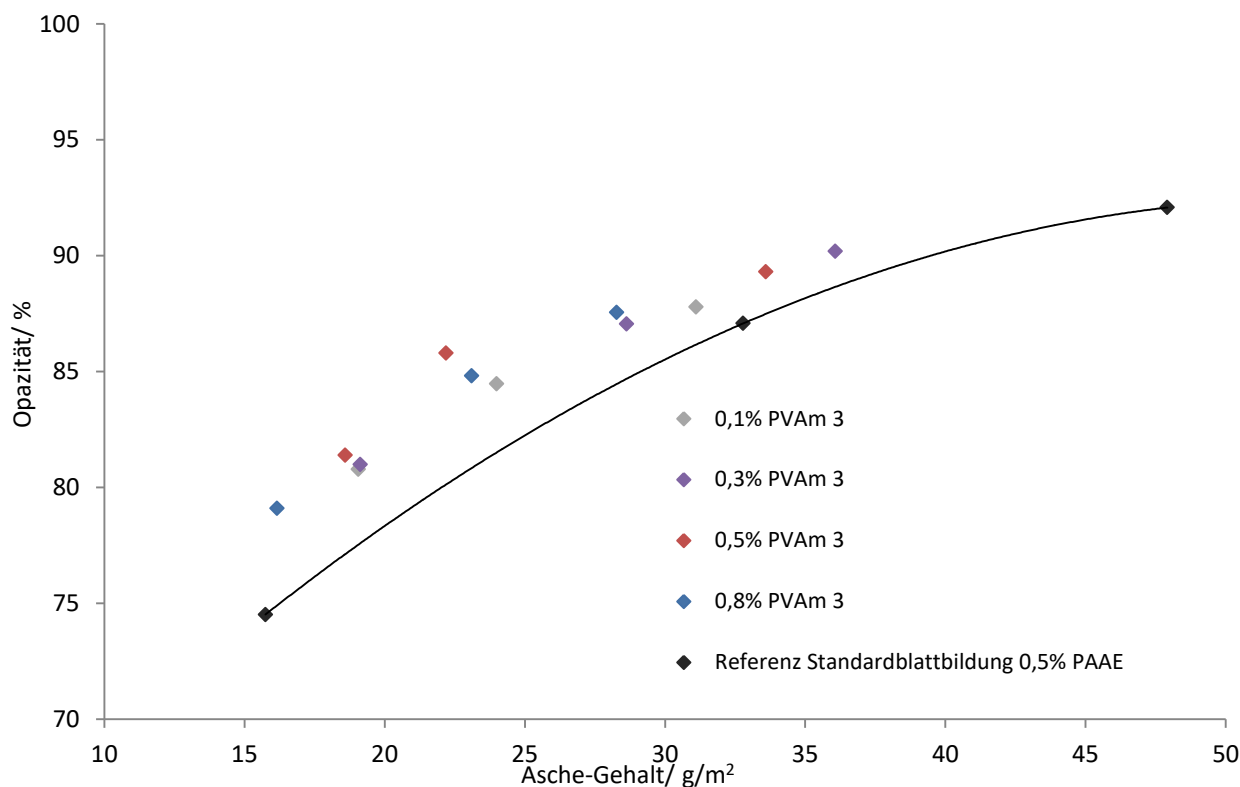


Abbildung 88: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Dosiermengen PVAm 3 und der Referenz mit 0,5% PAEE.

Bei Variation der Dosiermenge des PA 1 während der Blattbildung ergeben sich zum Teil deutliche Unterschiede in der Retention, die Unterschiede in den Opazitätsverläufen in Abhängigkeit der Dosiermenge sind aber marginal (s. Abb. 85). Auch bei Anwendung des PA 3 zeigen sich über den geprüften Dosiermengenbereich Retentionsunterschiede, darüber hinaus ist eine positive Tendenz hinsichtlich der Opazität bei geringeren Dosiermengen erkennbar (s. Abb. 86).

Das PVAm 1 mit geringer Ladungsdichte liefert ebenfalls deutliche Retentionsunterschiede in Abhängigkeit der Dosiermenge, während der Einfluss der Dosiermenge auf die TiO_2 -Effizienz auch sehr gering ausfällt (S. Abb. 87). Ein ähnliches Bild ist auch bei PVAm 3 mit hoher Ladungsdichte (S. Abb. 88).

Zur besseren Vergleichbarkeit der Flockungsmittel und ihres des Verhaltens hinsichtlich ihrer Dosiermenge wird für jede Versuchsreihe die Retention (s. Abb. 89) und die TiO_2 -Effizienzsteigerung für eine Opazität von 85% (s. Abb. 90) als Funktion der Dosiermenge ausgewertet. Als Referenzpunkt der Effizienzberechnung dient hier die Standardblattbildung mit 0,5% PAEE.

Hinsichtlich des Retentionsverhaltens in Abbildung 89 zeigen die Flockungsmittel einen ähnlichen Verlauf. Mit zunehmender Dosiermenge steigt die zunächst Retention an, ab einer gewissen Dosiermenge fällt die Retention aber wieder ab. Hier wirkt das Flockungsmittel auf Grund seiner

Ladungsdichte bzw. seines Molekulargewichtes bei ab einer kritischen Flockungsmitteldosiermenge stabilisierend. Eine Ausnahme bilden hier PAAE und PA 3, hier steigt die Retention über den gesamten geprüften Dosiermengenbereich an. Wie die Untersuchungen zur Agglomerationsneigung von PAAE und PA 1 zeigen, ist hier ein dispergierender Effekt gegenüber den anderen geprüften Flockungsmitteln erst bei vergleichsweise hohen Dosiermengen zu erwarten.

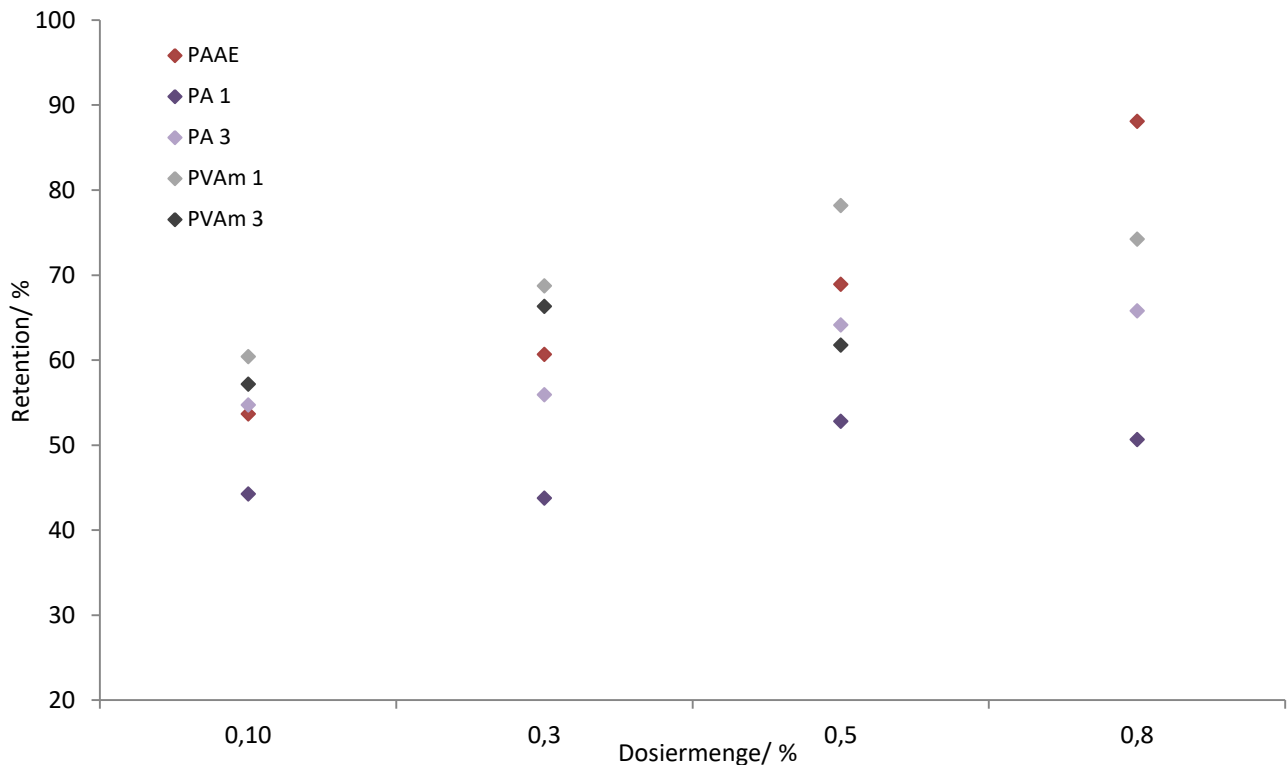


Abbildung 89: Retention bei der Blattbildung in Abhängigkeit der verschiedenen Flockungsmittel und ihrer Dosiermengen. Fehler Retentionsbestimmung vernachlässigbar, siehe 7.2.2.

Besonders negativ hinsichtlich der Effizienz fällt das Nassfestmittel PAAE aus, mit allen anderen Flockungsmitteln ergibt sich gegenüber der Standardblattbildung mit 0,5% PAAE eine TiO_2 -Effizienzsteigerung. Die maximale TiO_2 -Effizienzsteigerung über den geprüften Dosiermengenbereich liefert das niedrigmolekulare PA 1, den geringsten Vorteil hinsichtlich der TiO_2 -Effizienz ergibt sich mit dem hochmolekularen PA 3. Die beiden geprüften Polyvinylamine differenzieren sich nur bei der geringsten und bei der höchsten geprüften Dosiermenge und zeigen dabei ein gegenläufiges Verhalten: Während die TiO_2 -Effizienz bei Dosierung des gering geladenen PVAm 1 mit zunehmender Dosiermenge sinkt, steigt die TiO_2 -Effizienz bei Dosierung des hochgeladenen PVAm 3 bei steigenden Dosiermengen. Die Unterschiede sind hier aber verglichen mit den Effizienz- und Retentionsunterschieden von PA 1 und PA 3 nicht sehr groß. Insgesamt liegt das Niveau der TiO_2 -Effizienz der Polyvinylamine deutlich unterhalb des des PA 1. Wie in Tabelle 17 zusammengefasst ist, haben alle Polyethylenimine ein um Größenordnungen höheres Molekulargewicht als PA 1, bei

vergleichbarer (PVAm 3) bis geringerer (PVAm 1 und 2) Ladungsdichte. Dies deutet darauf hin, dass das Molekulargewicht der geprüften Flockungsmittel in Hinblick auf das Agglomerationsverhalten den größten Einfluss hat. Der Einfluss der Ladungsdichte auf die TiO_2 -Effizienz ist bei mittlerem bis hohem Molekulargewicht vergleichsweise gering. Allerdings deckt diese Versuchsreihe mit den zur Verfügung stehenden Flockungsmitteln, wie bereits erläutert, nur einen kleinen Ausschnitt einer Versuchsmatrix aus Molekulargewicht und Ladungsdichte ab. Zur Abrundung wären hier weitere Versuchsreihen mit variierenden Ladungsdichten für alle Molekulargewichtsstufen des PA und PVAm empfehlenswert, was den Rahmen dieser Arbeit aber übersteigt. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse lässt sich aber festhalten, dass die sich Dosierung eines Polyamins mit geringem Molekulargewicht und hoher Ladungsdichte bei der Laborblattbildung sehr positiv auf die Titandioxideffizienz auswirkt.

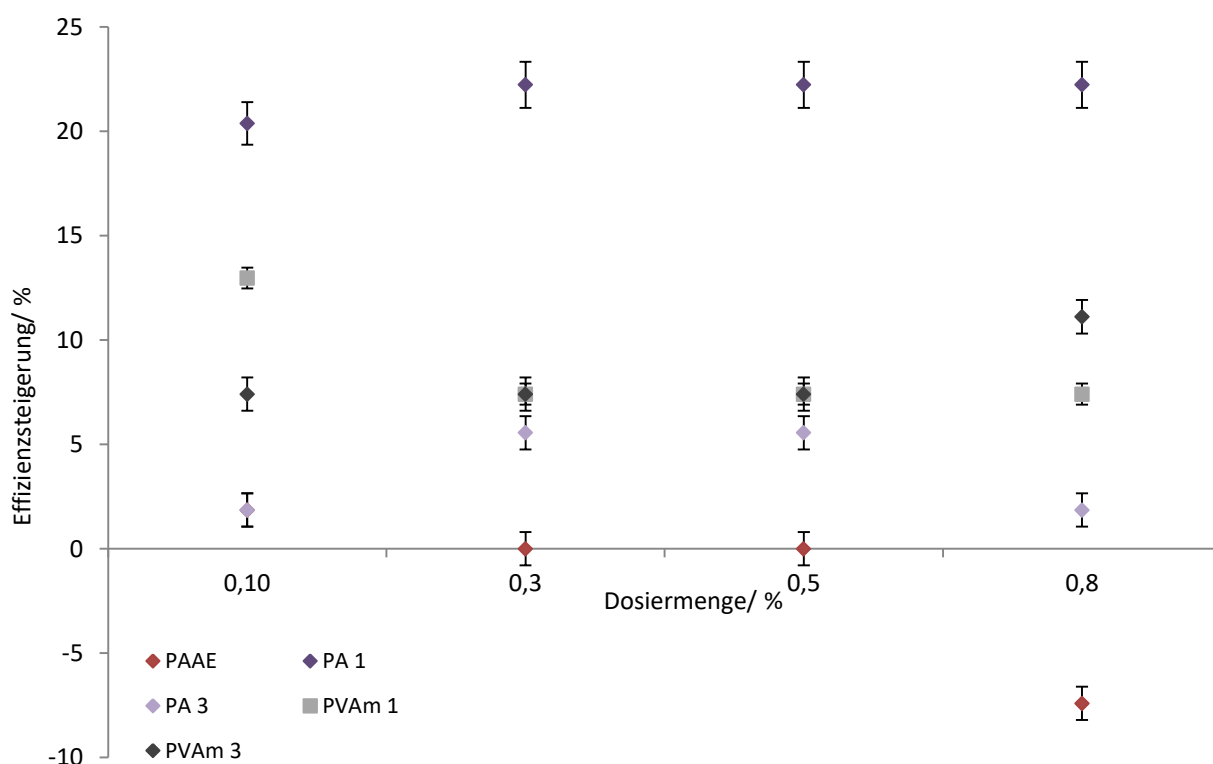


Abbildung 90: Aschebedarf bei der Blattbildung zur Erzielung einer Opazität von 85% in Abhängigkeit der verschiedenen Flockungsmittel und ihrer Dosiermengen. Aschebedarf $\pm 0,25\text{g/m}^2$ genau aus Opazitätsverläufen ablesbar, dadurch ergibt sich für die Effizienzsteigerung ein Fehler von $\pm 1,25\%$ -Punkten.

Die systematische Untersuchung von Flockungsadditiven zeigt, dass die erzielte Effizienz und Retention während der Blattbildung hauptsächlich durch die Agglomerationstendenz der Flockungsmittel erklärt werden kann. Es lässt sich festhalten, dass Flockungsmittel, die kleine Agglomeratgrößen generieren, günstig auf die TiO_2 -Effizienz wirken, da die Agglomeratgröße wahrscheinlich ausschlaggebend für die Verteilung der Pigmente über das Papiervlies ist. Kleine Agglomerate werden dabei durch hochgeladene Additive mit geringem Molekulargewicht verursacht,

große Agglomerate entstehen bei geringer Ladungsdichte und/ oder hohem Molekulargewicht. Folgendes Modell zur Verteilungsgüte von TiO_2 (weiß) und Extender (grau) im Faservlies (hellgrau) ist dabei denkbar:

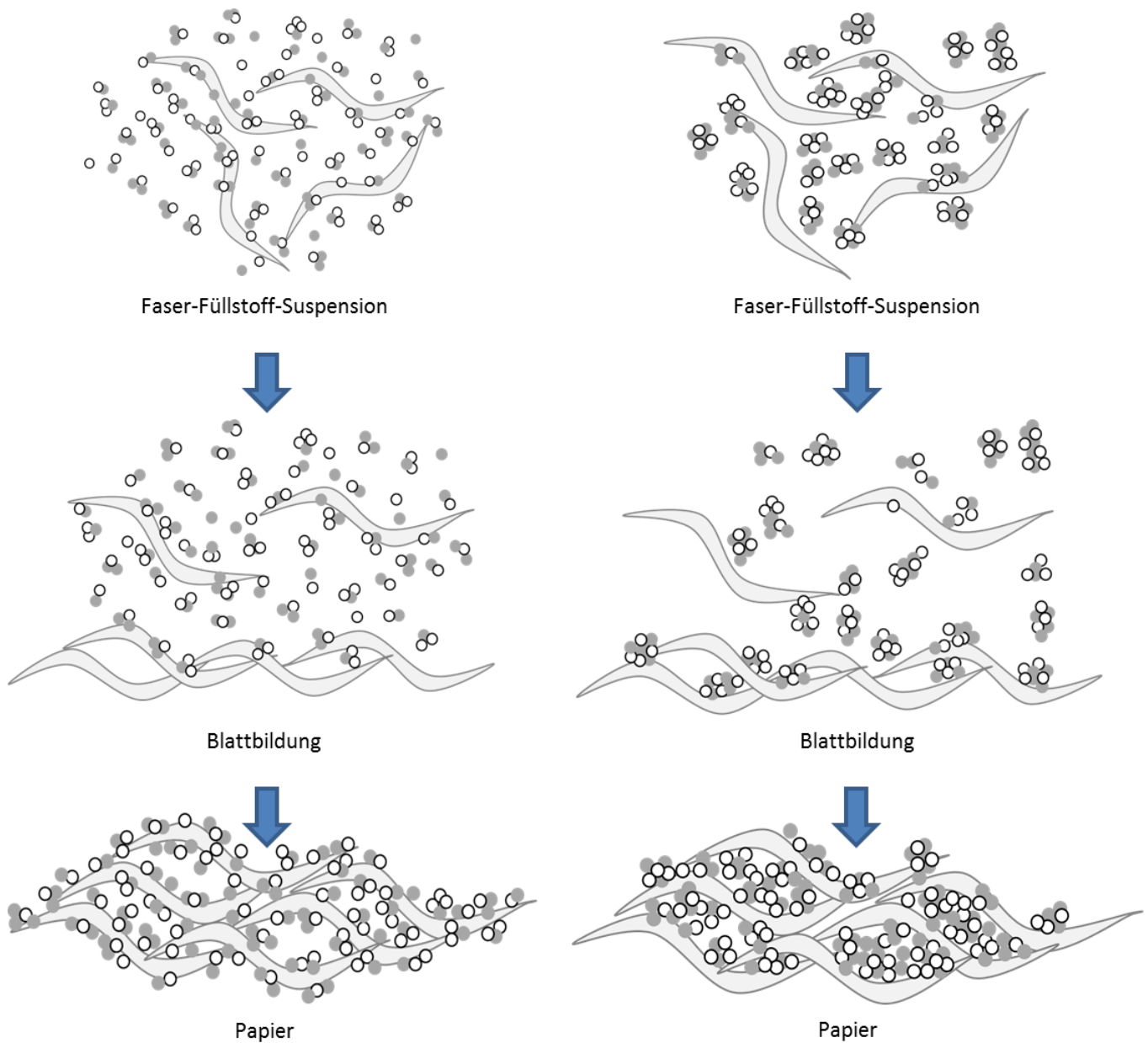


Abbildung 91: Schematische Darstellung des Blattbildungsprozesses unter Bildung kleiner und großer Füllstoff-Flocken und der resultierenden Verteilung im Blattgefüge (TiO_2 : Weiße Partikel, Extender: graue Partikel).

Durch die kleineren Pigment-Extender-Agglomerate lässt sich insgesamt eine gleichmäßigere Verteilung der Füllstoffe im Faservlies generieren. Liegen in der Faser-Füllstoff-Suspension bereits sehr große Agglomerate vor, können auch nur diese im Faservlies verteilt werden. Die daraus resultierende Verteilungsgüte ist deutlich limitiert, wie die obestehende Grafik außerdem zeigt. Diese Inhomogenität in der Pigmentverteilung führt zu einem ungleichmäßigen Deckungsvermögen, das

Auge sieht eine Wolkigkeit. Diese muss durch eine erhöhte Menge an Weißpigmenten ausgeglichen werden. Zur Überprüfung der Verteilungsgüte von TiO_2 und Extender innerhalb der Agglomerate und über das ganze Papier wurden REM-Aufnahmen der Papierquerschnitte ausgewählter Dekorpapiermuster aus der Versuchsreihe mit 0,5% PA 1 und 0,5% PAAE angefertigt. Diese lassen zwar keine quantitative Bewertung der Verteilungsgüte zu, ermöglichen aber eine qualitative Bewertung der Verteilung auf Basis des optischen Gesamteindrucks. Die in Abbildung 92 gezeigten Aufnahmen sind jeweils exemplarisch für die entsprechenden Musterserien.

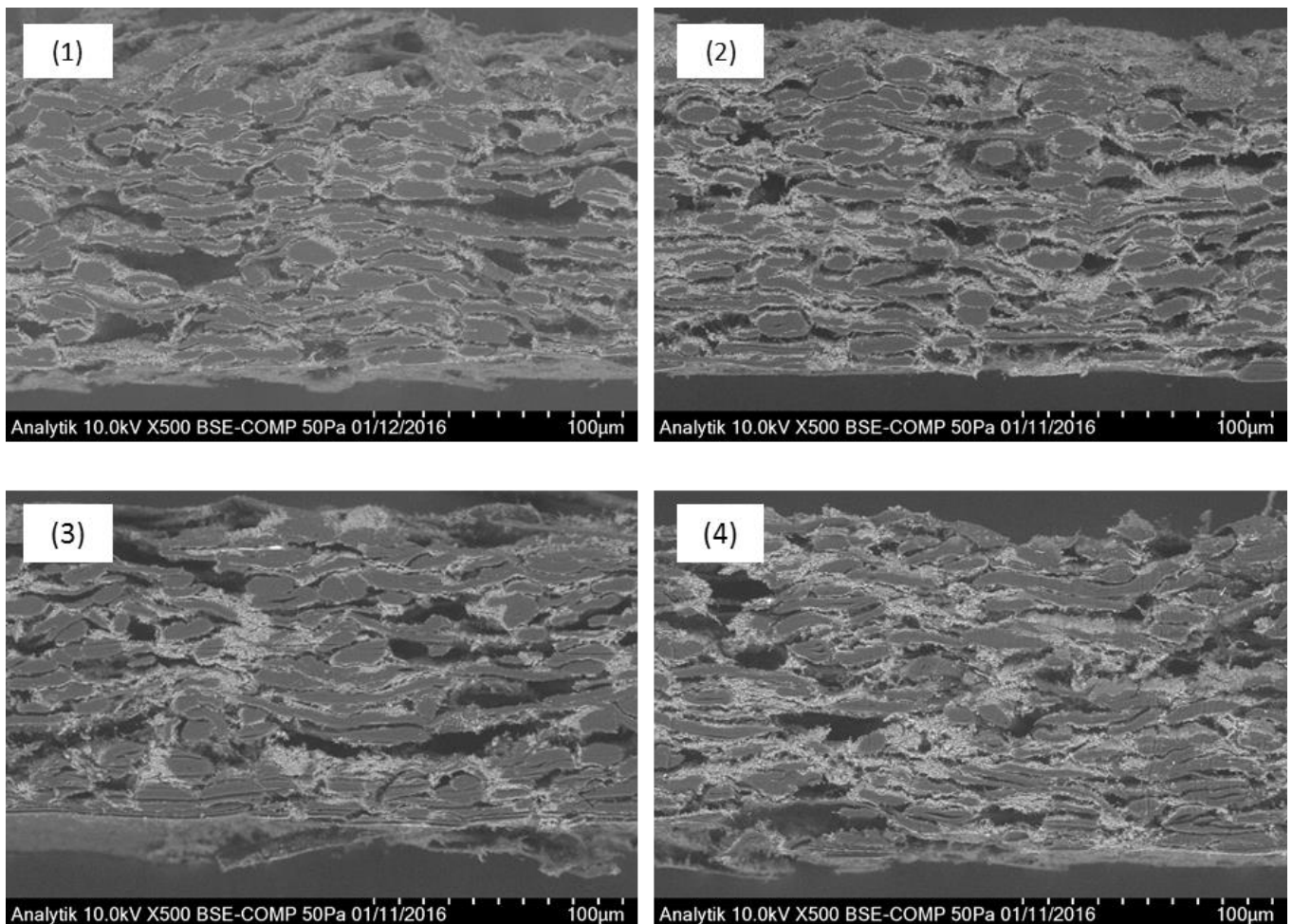


Abbildung 92: REM-Aufnahmen eines Dekorpapierquerschnittes zur Beurteilung der Füllstoffverteilung im Blattgefüge. (1) und (2): Blattbildung unter Bildung kleiner Füllstoff-Flocken (Versuchsreihe mit 0,5% PA 1), (3) und (4): Blattbildung unter Bildung großer Füllstoff-Flocken (Versuchsreihe mit 0,5% PAAE)

Die REM Aufnahmen 92-(1) und 92-(2) der Mustern mit dem Flockungsmittel PA 1 mit einer relativ geringen Agglomerationsneigung zeigen eine recht gleichmäßige Verteilung der Pigmente über das gesamte Faservlies des Papiers. Die REM-Aufnahmen der Versuchsreihen mit PAAE, welches zur Bildung sehr großer Agglomerate führt, in 92-(3) und 92-(4) lassen hingegen eine vergleichsweise

inhomogene Verteilung der Füllstoffe in der Fasermatrix erkennen. Es finden sich große Bereiche mit hoher Pigmentdichte und große Bereiche, in denen kaum Pigmente vorliegen.

Im Folgenden soll nun die Verteilung von TiO_2 -Pigment und Extender in den Füllstoffansammlungen auf der Faser und in den Faser-Faser-Zwischenräumen bewertet werden, um zu überprüfen, ob die TiO_2 -Extender-Verteilung durch die unterschiedlichen Flockungsmittel beeinflusst wird. Dazu werden jeweils weitere REM-Aufnahmen der ausgewählten Muster mit höherer Auflösung betrachtet. In Abbildung 93 sind zunächst REM-Aufnahmen verschiedener Muster mit einem gering agglomerierenden Flockungsadditiv PA 1 dargestellt.

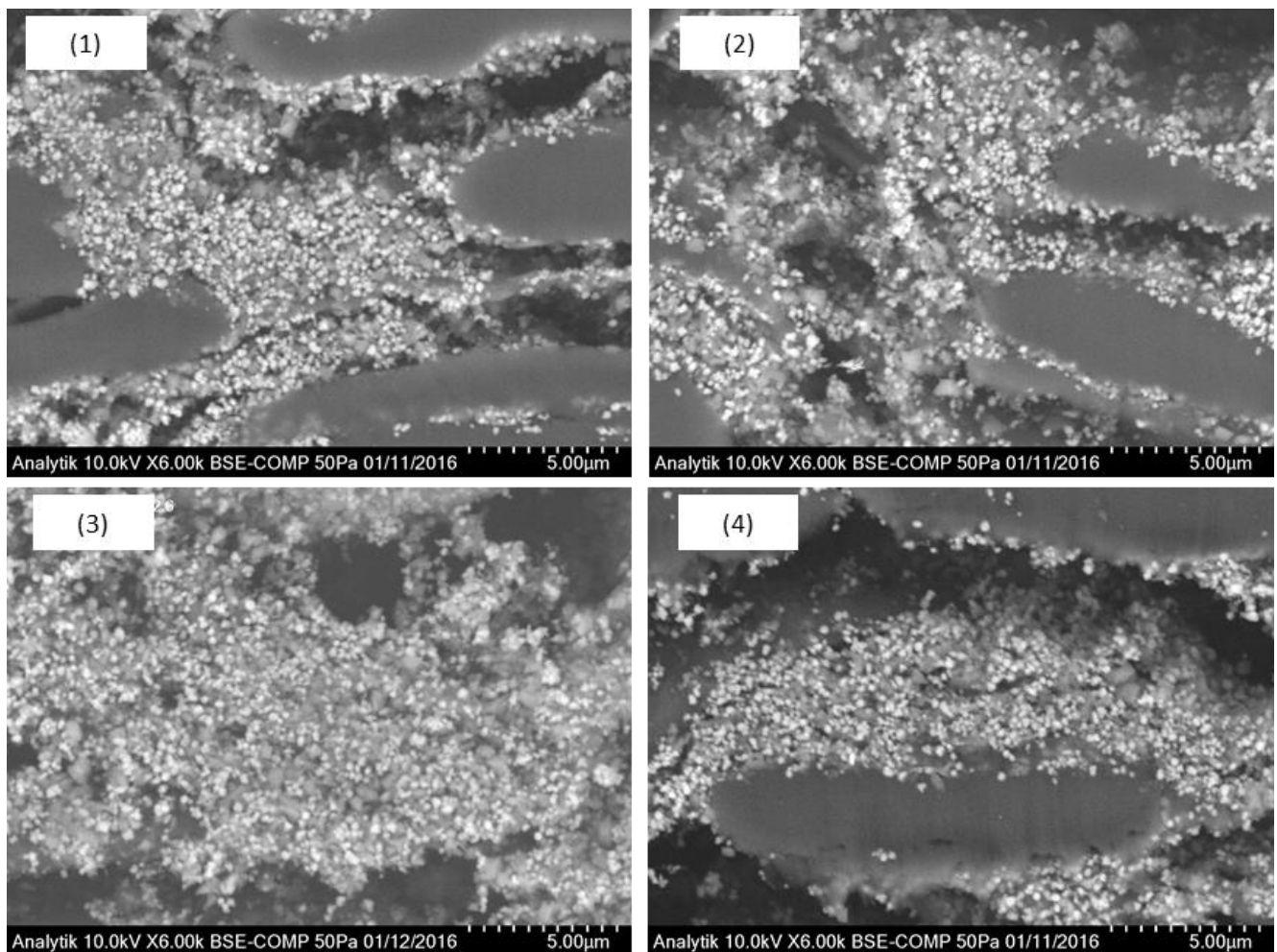


Abbildung 93: REM-Aufnahmen eines Dekorpapierquerschnittes zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung innerhalb der Füllstoff-Flocken bei Blattbildung mit 0.5% PA 1. Füllstoffzusammensetzung 33wt-% Boehmit A und 67wt-% Dekorpigment B.

Durch den unterschiedlichen Grad der Rückstreuung erscheinen TiO_2 und Extender in unterschiedlich starken Grauartungen, die TiO_2 -Partikel sind auf den Aufnahmen weißer als die Boehmit-Partikel. Die optische Unterscheidung anhand der Graustufen ist aber nur in der oberen Bildebene zulässig, die daher nur zum Vergleich herangezogen werden darf. Die Verteilung von TiO_2 und Extender erscheint insgesamt weitestgehend homogen, d. h. beide Partikeltypen sind gut durchmischt.

Es finden sich keine Hinweise auf eine signifikante Entmischung von TiO_2 und Extender oder auf eine bevorzugte Agglomeration einer Komponente mit ihresgleichen. Es sind aber kleine Bereiche in der Größenordnung $< 1\mu\text{m}$ erkennbar, in den vorwiegend nur eine Komponente vorliegt, sodass die Verteilung noch optimierbar ist.

Im Vergleich dazu wurden entsprechende REM-Aufnahmen von Blattbildnermustern mit dem stark agglomerierenden Flockungsmittel PAAE angefertigt. Hier findet sich eine vergleichbare gleichmäßige Durchmischung mit einem ähnlichen Optimierungspotential.

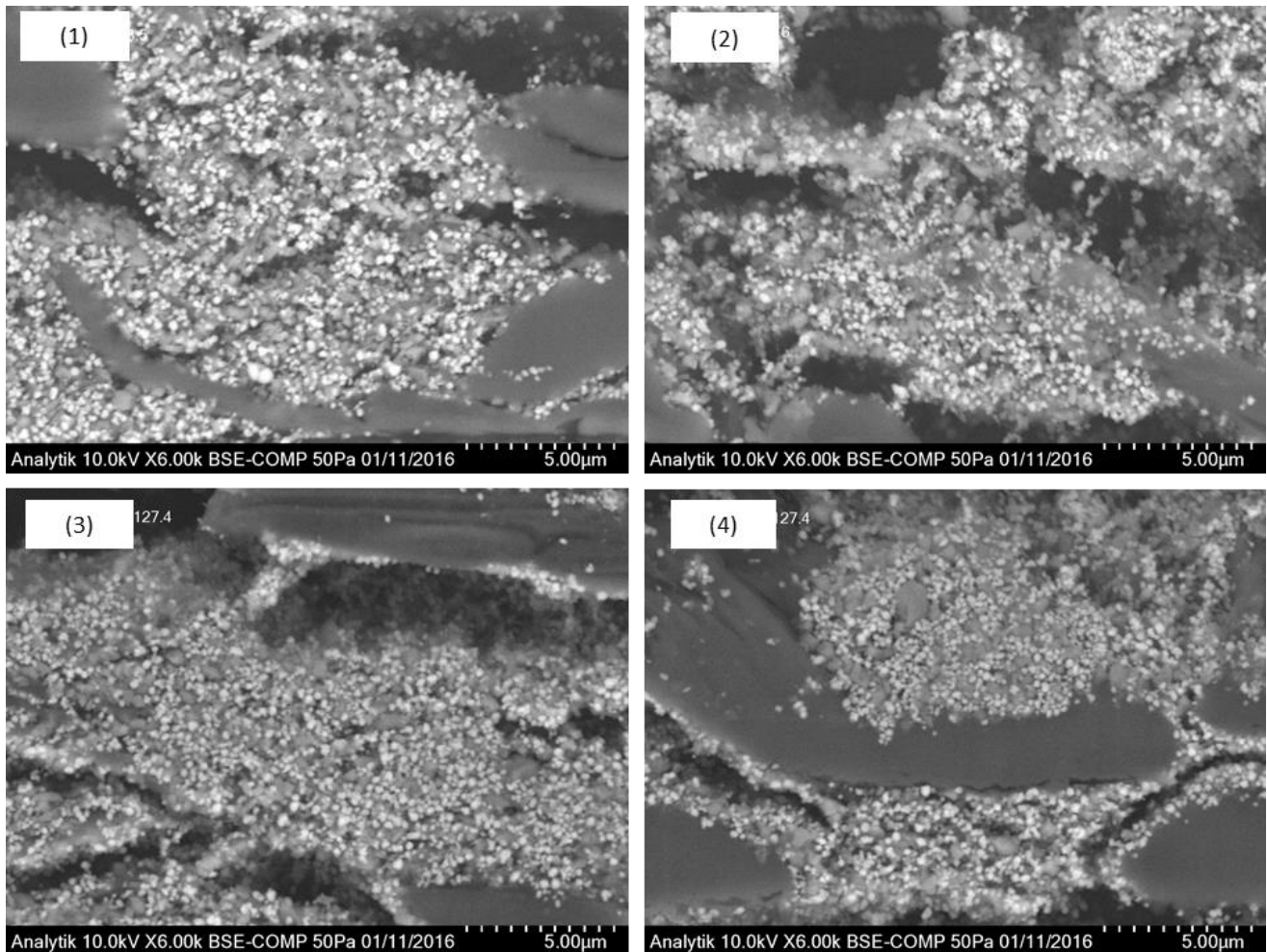


Abbildung 94: REM-Aufnahmen eines Dekorpapierquerschnittes zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung innerhalb der Füllstoff-Flocken bei Blattbildung mit 0,5% PAAE. Füllstoffzusammensetzung 33wt-% Boehmit A und 67wt-% Dekorpigment B.

Insgesamt lässt sich anhand der REM-Aufnahmen keine Tendenz zur Ausbildung einer unterschiedlichen Durchmischungsqualität von Dekorpigment B und Boehmit A durch Variation des Flockungsmittels erkennen. Es finden sich stets durchmischte Agglomerate aus beiden Komponenten, Hinweise auf eine Entmischung oder die bevorzugte Wechselwirkung einer Komponente mit ihresgleichen sind nicht erkennbar. Die beobachteten Unterschiede hinsichtlich der TiO_2 -Effizienz in

Abhängigkeit des verwendeten Flockungsmittels lässt sich so relativ sicher den Unterschieden in der Gesamtverteilung der Füllstoffe über das Papiervlies zuordnen.

Dennoch sind die TiO_2 -Pigmente nicht vollständig vereinzelt, sodass sich ein gewisses Optimierungspotential hinsichtlich der Verteilung ergibt, das an späterer Stelle noch gesondert bearbeitet wird. Nachdem nun zunächst grundlegend der Einfluss des Flockungsmittels auf die Retention während der Blattbildung und TiO_2 -Effizienz nach Verarbeitung von Dekorlaminat untersucht wurde, sollen im Folgenden die Wechselwirkung zwischen ausgewählten Flockungsmittel und dem Nassfestmittel PAAE untersucht werden. Ziel ist es, die Erkenntnisse auf die Dekorpapierherstellung anwenden zu können, da die Verwendung von Nassfestmittel hier unerlässlich ist.

5.4.3. Kombination eines gering agglomerierenden Flockungsmittels mit dem Nassfestmittel PAAE in der Blattbildung

Bisher wurde der Einfluss der Flockungsadditive auf die Titandioxid-Extender-Agglomeratgröße bei der Blattbildung und die daraus resultierende Verteilungsgüte im Dekorpapier untersucht. Es zeigte sich, dass ein kurzkettiges Flockungsadditiv mit hoher Ladungsdichte zu kleinen Agglomeraten führt, welche eine gleichmäßigere Verteilung der Füllstoffe und Pigmente über das Papier und somit eine hohe Effizienz liefert. Es wurde auch gezeigt, dass das Nassfestmittel stark agglomeriert und hinsichtlich der Effizienz vergleichsweise ungünstig ist. Die Gewährleistung einer gewissen Nassfestigkeit ist für die großtechnische Weiterverarbeitung von Dekorpapier dennoch unerlässlich. Daher soll geprüft werden, welche Wechselwirkungen bei Kombination eines Flockungsmittels mit dem Nassfestmittel auftreten und ob sich der Vorteil eines gering agglomerierende Flockungsmittels auch in Anwesenheit des Nassfestmittels noch erhalten lässt.

Hinsichtlich der Effizienz hat sich in den vorherigen Untersuchungen das Flockungsmittel PA 1 als vorteilhaft erwiesen. In den folgenden Versuchsreihen wird dieses Flockungsmittel in der Blattbildung mit dem Nassfestmittel PAAE kombiniert. Wie sich die Kombination dieser beiden Additive auf die Agglomeratgröße auswirkt, soll zunächst durch Untersuchungen der Agglomerationsneigung der TiO_2 -Dispersion bei Dosierung eines gering agglomerierenden Flockungsmittels und anschließender Dosierung des Nassfestmittels überprüft werden. Dazu wird wie in Kapitel 7.4.3. beschrieben eine verdünnte Dispersion des Dekorpigmentes B hergestellt. Da sich das Agglomerationsverhalten besonders prägnant an der TiO_2 -Dispersion zeigt, wird hier nur diese in die Untersuchungen mit einbezogen. Unter moderater Scherung wird zunächst eine fixe Menge von 0,1% bzw. 0,3% des Flockungsmittels PA 1 in die Dispersion dosiert. Nach kurzer Einwirkzeit wird die Teilchengrößenverteilung der Dispersion mittels des Malvern Mastersizers 2000 bestimmt. Anschließend werden ebenfalls unter moderater Scherung variierende Mengen des Nassfestmittels

PAAE in die Dispersion dosiert und erneut die Teilchengrößenverteilung bestimmt. Die mittlere Teilchengröße $D(50)$ wird dann als Funktion der PAAE-Dosiermenge für die Vorlage von 0,1% bzw. 0,3% PA 1 ausgewertet (Abb. 95).

Als Vergleich wird außerdem eine entsprechende Versuchsreihe mit umgekehrter Dosierreihenfolge von PAAE und PA durchgeführt, das heißt es wird jeweils 0,1% bzw. 0,3% PAAE auf die TiO_2 -Dispersion dosiert und anschließend variierende Mengen des PA 1 (Abb. 96).

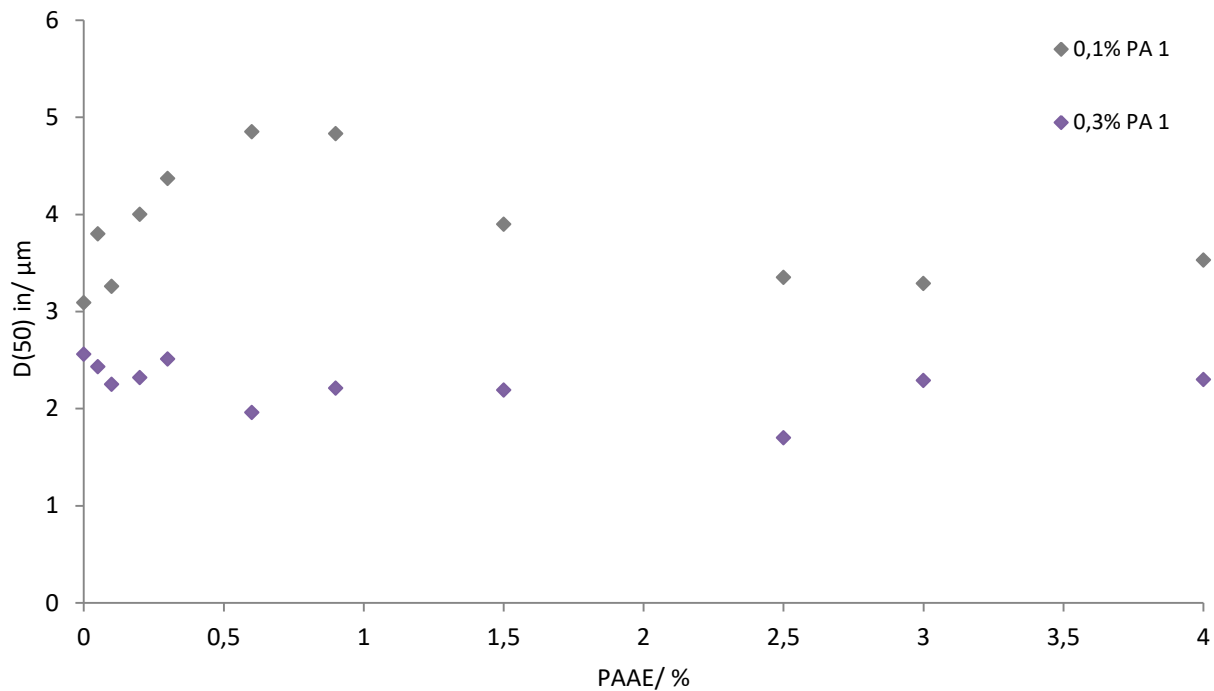


Abbildung 95: Teilchengrößenmessung der Titandioxid-Dispersion. Dosierung von 0,1% bzw. 0,3% PA 1 auf die Dispersion mit anschließender Dosierung ansteigender Mengen PAAE

Die Untersuchungen zur Agglomeratgröße zeigen, dass die TiO_2 -Dispersion, wie auch schon in Kapitel 5.4.2. beobachtet, bei Dosierung des PA 1 kleine Agglomerate der Größe 2 bis 3 μm liefert. Mit zusätzlicher Dosierung des Nassfestmittels wachsen die Agglomerate bei Vorlage von 0,1% PA 1 weiter bis auf eine Größe von 5 μm an. Bei 0,3% PA 1 Dosierung ist kein weiterer Anstieg der Agglomeratgröße durch anschließende Dosierung des Nassfestmittels zu beobachten.

Der Gegenversuch mit Vorlage des Nassfestmittels und anschließender Dosierung des PA 1 hingegen zeigt über den gesamten beobachteten Dosiermengenbereich des PA 1 eine Agglomeratgröße zwischen 4 und 5 μm .

Es lässt sich daraus ableiten, dass das zuerst dosierte Flockungsmittel zunächst die Agglomeratgröße des TiO_2 bestimmt. Ist dieses Flockungsmittel stark agglomerierend, lässt sich die Agglomeratgröße auch durch anschließende Dosierung eines gering agglomerierenden Flockungsmittels nicht mehr reduzieren. Ist das zuerst dosierte Flockungsmittel gering agglomerierend, kann es durch die anschließende Dosierung eines stark agglomerierenden Flockungsmittels zu einem weiteren

Anwachsen der Agglomerate kommen. Wird eine ausreichend große Menge des gering agglomerierenden Flockungsmittels dosiert, lässt sich das weitere Anwachsen der Agglomerate durch das stark agglomerierende Flockungsmittel aber unterbinden.

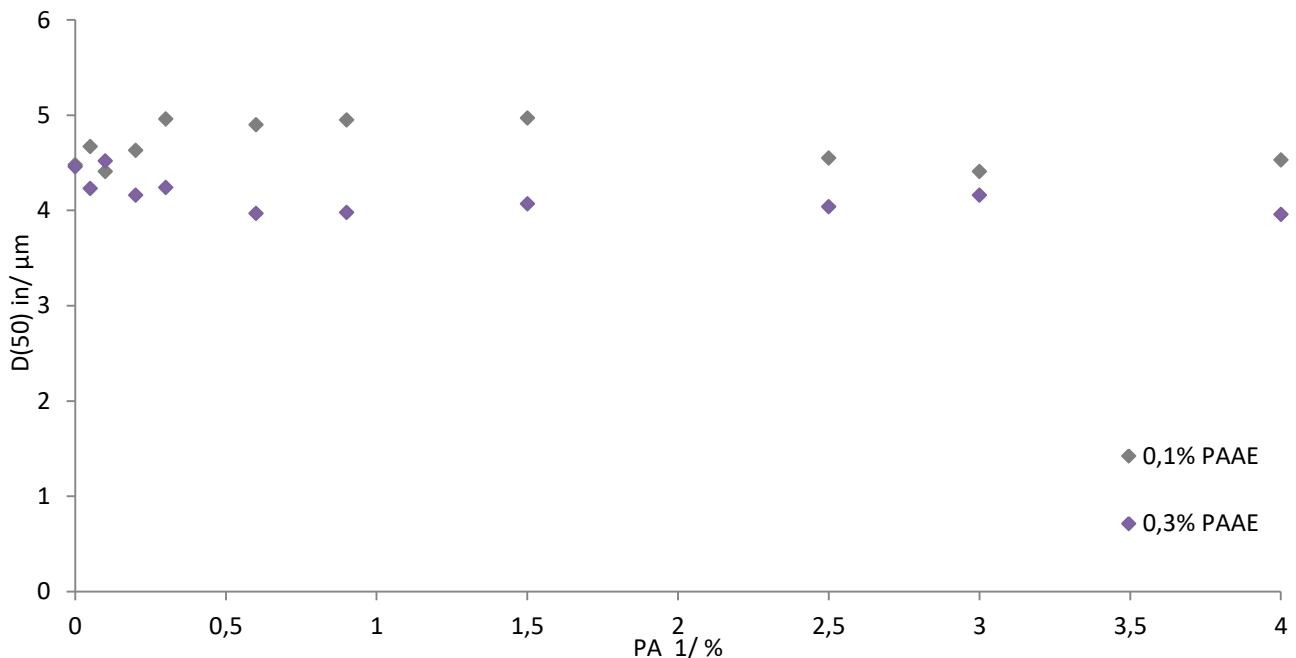


Abbildung 96: Teilchengrößenmessung der Titandioxid-Dispersion. Dosierung von 0,1% bzw. 0,3% PAAE auf die Dispersion mit anschließender Dosierung ansteigender Mengen PA 1

Die Ergebnisse stützen die Erwartung, dass sich durch die vorherige Dosierung eines gering agglomerierenden Flockungsmittels die Agglomeratgröße auch in Anwesenheit von Nassfestmittel steuern lässt.

Diese Ergebnisse sollen nun auf die Blattbildung übertragen werden. Nach der in 7.2. beschriebenen Methode und Rezeptur werden Dekorpapiermuster hergestellt. Vor Dosierung des Nassfestmittels wird hier aber zunächst 0,1% bzw. 0,3% PA 1 auf die Papiersuspension dosiert. Nach 1 min Einwirkzeit unter moderater Scherung wird dann wie beschrieben 0,5% PAAE dosiert und wie üblich weiter verfahren. Die Dekorpapiere werden wie in 7.2.3. beschrieben zu Dekorlaminaten verarbeitet, die Opazität der Lamine wird nach der bereits beschriebenen Methode bestimmt und als Funktion des Gesamtaschegehaltes der Dekorpapiermuster ausgewertet. Als Referenz zu diesen Versuchsreihen dient die entsprechende Versuchsreihe mit Dosierung von 0,1% bzw. 0,3% PA ohne anschließende Nassfestmitteldosierung aus Kapitel 5.4.2., sowie die Standardblattbildung mit 0,5% PAAE ohne vorherige Dosierung des Flockungsmittels PA 1.

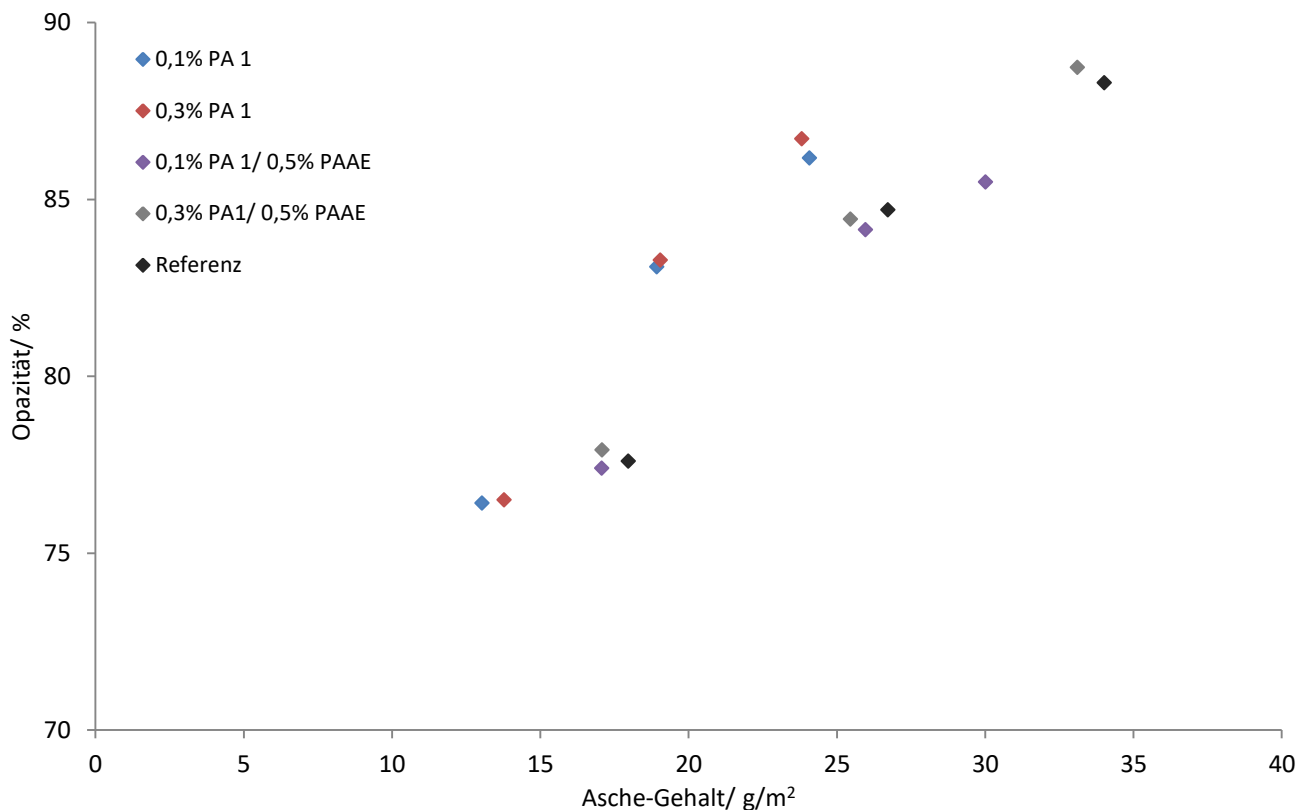


Abbildung 97: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Mengen PA 1 in Kombination mit 0,5% PAAE und ohne PAAE. Als Referenz dient die Blattbildung mit 0,5% PAAE ohne PA 1(Referenz).

In den Versuchsreihen zeigt sich, dass eine zusätzliche Dosierung von Nassfestmittel zum Flockungsmittel die Effizienz gegenüber der alleinigen Dosierung des Flockungsmittels maßgeblich verschlechtert, sodass sich mit zusätzlicher Dosierung von 0,5% PAAE durch die Flockungsmittel kein Vorteil mehr gegenüber der Standardblattbildung mit 0,5% PAAE ergibt.

Zur Beurteilung der Füllstoffverteilung über das Dekorpapier wurden REM-Aufnahmen der Querschnitte ausgewählter Dekorpapier-Muster mit 0,1% bzw. 0,3% PA 1 ohne anschließende Dosierung von PAAE und mit anschließender Dosierung von PAAE angefertigt. Auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 98 ist erkennbar, dass die Füllstoffverteilung der Papiermuster mit 0,1% bzw. 0,3% PA 1 mit zusätzlich Dosierung von 0,5% PAAE (Abb. 98 (3) und (4)) im Vergleich zu der entsprechendem Blattbildung mit PA 1 ohne PAAE (Abb. 98 (1) und (2)) deutlich inhomogener wird. Während ohne PAAE die Füllstoffe sehr gleichmäßig über das Fasergefüge verteilt sind, liegen mit zusätzlicher Nassfestmitteldosierung große Bereiche sehr hoher Füllstoffdichte und nahezu füllstofffreie Bereiche vor.

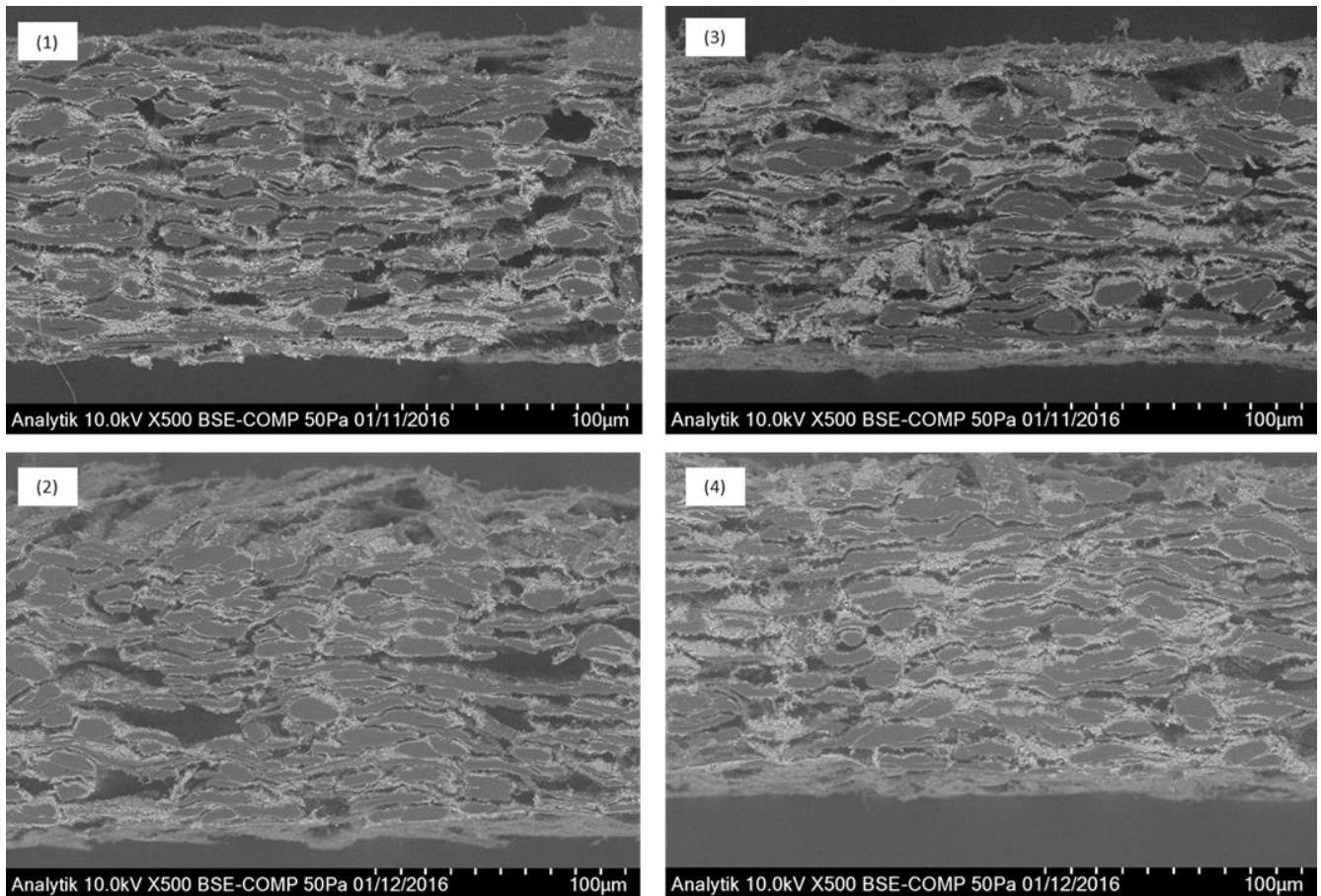


Abbildung 98: REM-Aufnahme des Papierquerschnittes ausgewählter Blattbildnermuster zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung im Blattgefüge. 0,1% (1) und 0,3% (2) PA 1 ohne PAAE im Vergleich zu 0,1% (3) und 0,3% (4) PA 1 mit 0,5% PAAE

In den Untersuchungen zur Agglomerationsneigung (vgl. Abb. 95) erfolgt bei ausreichend hoher Dosiermenge von 0,3% eine Absättigung der Pigmente durch das Flockungsmittel PA 1, sodass keine Affinität der Agglomerate mehr zum Nassfestmittel besteht. Aus diesem Grund war in der Blattbildung bei entsprechender Dosierung von PA 1 und PAAE ein Vorteil hinsichtlich der Füllstoffverteilung und Opazität zu erwarten, welcher sich in den Versuchen zunächst nicht bestätigt.

Da in der Blattbildung das Flockungsmittel und das Nassfestmittel aber nicht nur auf die Füllstoffe, sondern auch auf die Fasern wirken, sind hier die entsprechenden Dosiermengen zur Absättigung eventuell höher. Daher ist es hier sinnvoll, noch höhere Dosiermengen des Flockungsmittels PA 1 in Kombination mit Nassfestmittel zu prüfen. Die zuvor beschriebene Versuchsreihe wurde daher zusätzlich mit Dosierung von 0,5% und 0,75% PA 1 auf die Papiersuspension und anschließender Dosierung von 0,5% PAAE wiederholt. Die Ergebnisse der Blattbildnerversuche sind in Abbildung 99 dargestellt.

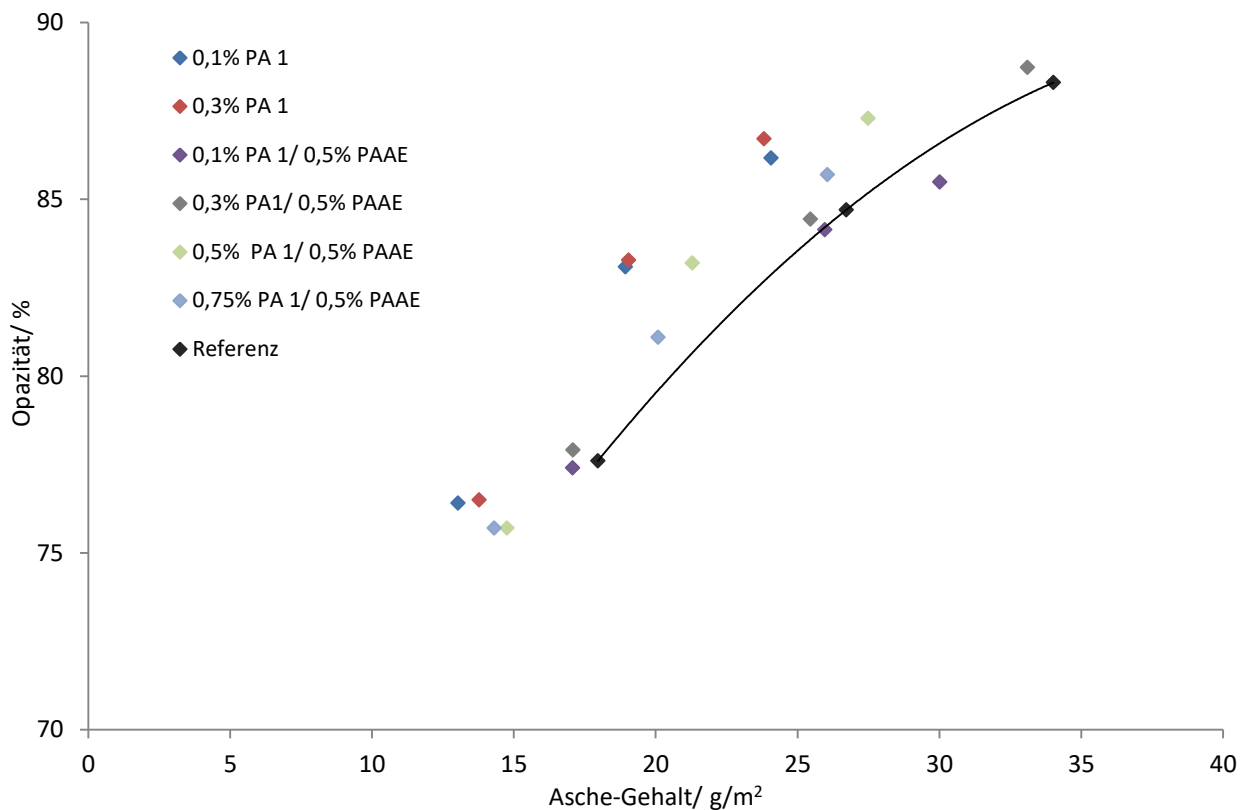


Abbildung 99: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung unter Dosierung von 0,1%, 0,3%, 0,5% und 0,8% PA 1 in Kombination mit 0,5% PAAE im Vergleich zur entsprechenden Blattbildung ohne PAAE und zur Standardblattbildung mit 0,5% PAAE ohne PA 1 (Referenz).

Bei höheren Dosiermengen liefert das Flockungsmittels PA 1 in Kombination mit 0,5% PAAE einen Vorteil hinsichtlich der Opazität bei vergleichbarem Aschegehalt gegenüber der Standardblattbildung mit 0,5% PAAE. Allerdings ist die Opazität der Versuchsreihen gegenüber der entsprechenden Referenz ganz ohne PAAE immer noch reduziert. Scheinbar gelingt es hier teilweise, Pigment und Extender durch das PA 1 zu flocken und ausreichend abzusättigen, sodass ein weiteres Anwachsen der Agglomerate durch das Nassfestmittel verhindert oder zumindest vermindert werden kann. Zur weiteren Beurteilung der Füllstoff-Verteilung wurden auch hier REM-Aufnahmen der Querschnitte ausgewählter Dekorpapiermuster angefertigt. Abbildung 100 zeigt die REM-Aufnahmen der Muster mit 0,5% bzw. 0,75% PA 1 in Kombination mit 0,5% PAAE (Abb. 100-1 und 100-2) im Vergleich zu entsprechenden Mustern mit PA 1 ohne anschließende Nassfestmitteldosierung (Abb. 100-3 und 100-4). Im Gegenteil zu der vorhergehenden Versuchsreihe bleibt die Verteilung der Füllstoffe über das Fasergefüge hier auch bei zusätzlicher Dosierung des Nassfestmittels deutlich homogener.

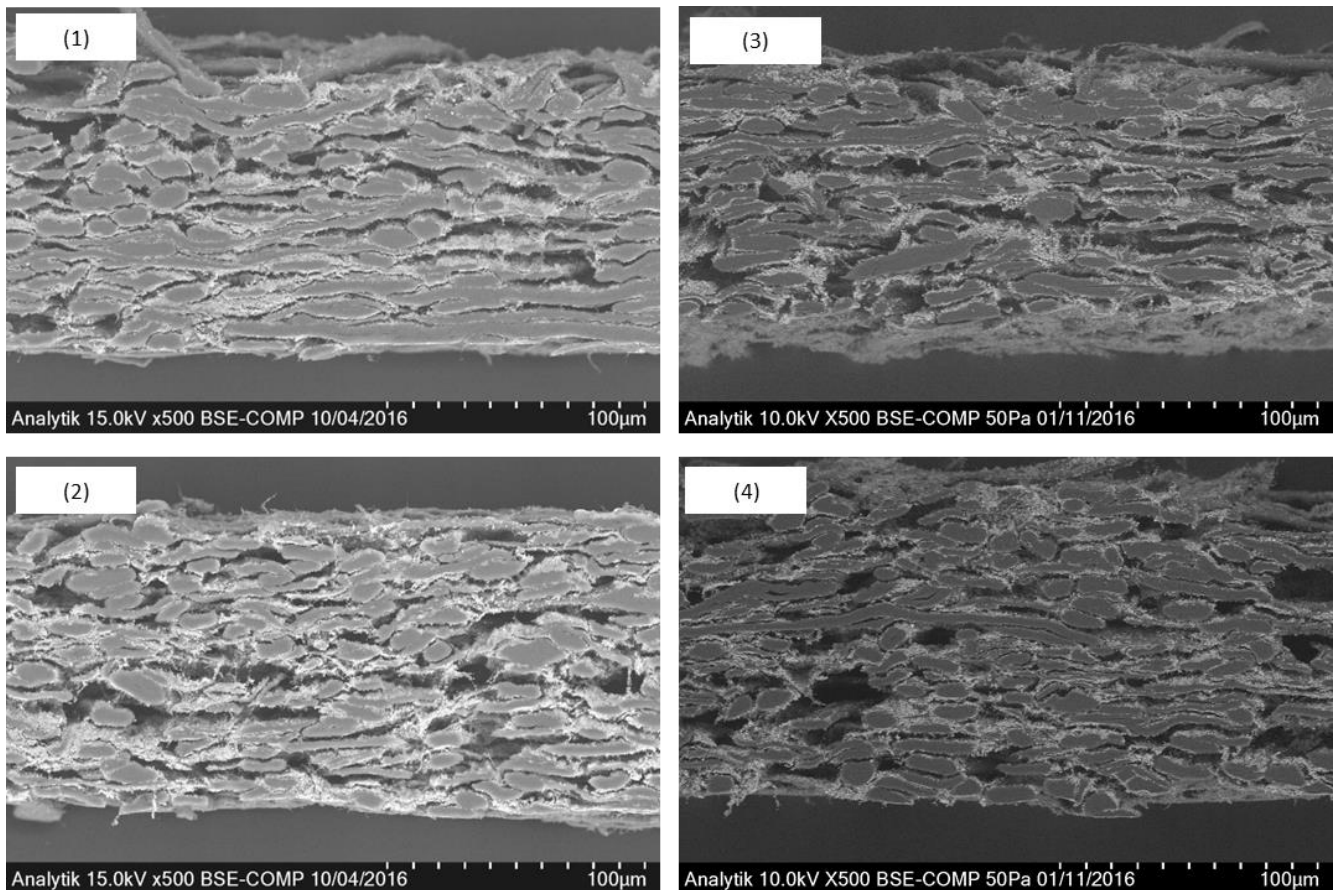


Abbildung 100: REM-Aufnahme des Papierquerschnittes ausgewählter Blattbildnermuster zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung im Blattgefüge. Dosierung von 0,5% (1) und 0,75% (2) PA 1 in Kombination mit 0,5% PAAE im Vergleich zum jeweiligen Blattbildung mit 0,5% (3) und 0,75% (4) PA 1 ohne PAAE.

Es lässt sich also festhalten, dass die Agglomeration von TiO_2 und Extender durch gezielte Auswahl des Flockungsmittels und der Flockungsmittelmenge auch in Anwesenheit des Nassfestmittels kontrolliert werden kann. Durch die gleichmäßigere Verteilung der TiO_2 -Pigmente kann so die TiO_2 -Effizienz gegenüber der Standardblattbildung gesteigert werden.

5.4.4. Angleichung der Oberflächenchemie von TiO_2 und Extender und Kontrolle der Agglomeratgröße

Bisher wurden zwei Ansätze zur Optimierung der TiO_2 -Extender Verteilung im Dekorpapier verfolgt:

- 1) Angleichung der Oberflächenladung von Dekorpigment b und Boehmit A zur Erzielung eines vergleichbaren Flockungsverhaltens gegenüber den kationischen Flockungsmitteln
- 2) Kontrolle der Agglomeratgröße in Abhängigkeit der Flockungsmiteleigenschaften zur Verbesserung der Füllstoffverteilung über das Papier

Da das Dekorpigment B und Boehmit A bei dem pH-Wert der Blattbildung eine unterschiedliche Oberflächenladung tragen, interagieren sie sehr unterschiedlich mit den kationischen Flockungsmitteln bei der Blattbildung. Die Angleichung der Oberflächenladung beider Komponenten durch Aufbringung eines anionischen Stabilisators führte bei Dosierung des Nassfestmittels zu einer unkontrollierten Agglomeration, durch die eventuelle positive Effekte auf die TiO_2 -Extender-Verteilung innerhalb der Füllstoffansammlungen anhand der Opazität nicht mehr erkennbar sein könnten.

Die grundlegenden Untersuchungen zu den Flockungsmitteln zeigten, dass sich die Agglomeratgrößen von Dekorpigment B durch die Eigenschaften des Flockungsmittels steuern lassen. Im Folgenden sollen nun beide Ansätze kombiniert werden, indem Dekorpigment B und Boehmit A zunächst zur Angleichung der Oberflächenladung mit einem anionischen Polyacrylat- bzw. Polyphosphatstabilisator ausgestattet werden und dann die Agglomeration während der Blattbildung durch die Auswahl eines gering agglomerierenden Flockungsmittels kontrolliert wird. In den vorhergehenden Untersuchungen hat das Flockungsmittel PA 1 mit der geringsten Kettenlänge und dem höchsten Molekulargewicht die geringste Agglomeratgröße geliefert, daher wird dieses Flockungsmittel für die folgenden Untersuchungen ausgewählt. Ob sich die Agglomeratgröße mittels des PA 1 auch bei Verwendung von anionischen Stabilisatoren steuern lässt, soll zunächst die Überprüfung der Agglomerationsneigung der TiO_2 - bzw. Extenderdispersion belegen.

Nach der in 7.4.3. beschriebenen Methode wurden dazu eine verdünnte Dispersion des Dekorpigment B bzw. Boehmit A mit jeweils 1,2% Polyacrylat bzw. Polyphosphat hergestellt. Unter Scherung werden jeweils variierende Mengen des Flockungsmittels PA 1 zugefügt und nach 1 Min Einwirkzeit die Teilchengrößenverteilung der Dispersion mittels des Malvern Mastersizers 2000 bestimmt. Die mittlere Teilchengröße $D(50)$ wird in Abhängigkeit der Flockungsmitteldosiermenge ausgewertet (s. Abb. 101).

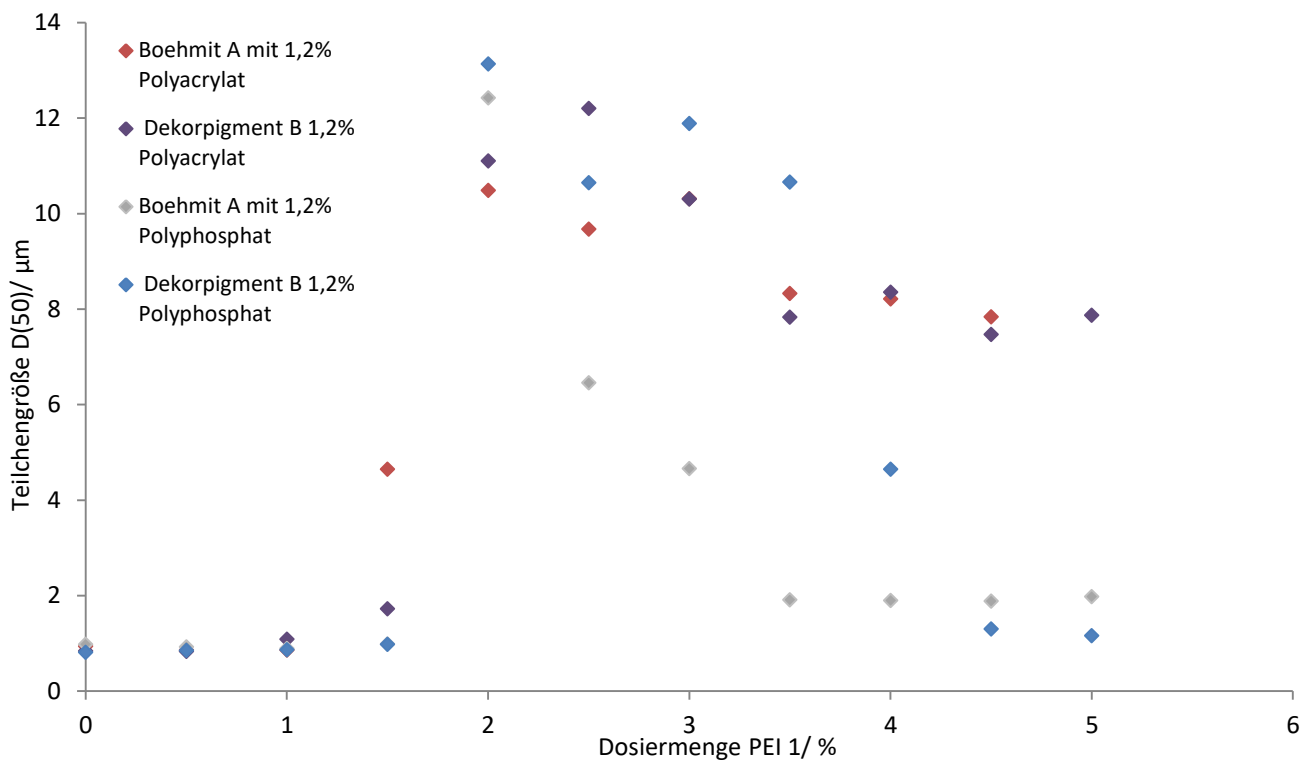


Abbildung 101: Mittlere Teilchengröße D(50) einer Dispersion von Dekorpigment B bzw. Boehmit A mit 1,2% Polyacrylat- bzw. 1,2% Polyphosphat-Stabilisator bei Dosierung variierender Mengen des Flockungsmittels PA 1.

Anhand der Teilchengrößen ist ersichtlich, dass auch bei Dosierung des PA 1 auf die TiO_2 - bzw. Extenderdispersion die Flockung durch die Stabilisatoren zunächst verzögert ist. Ab einer kritischen Dosiermenge von 1 bis 1,5% setzt auch hier eine starke Agglomeration ein, sodass die mittlere Teilchengröße auf über $10 \mu\text{m}$ ansteigt. Im Gegensatz zu den Versuchsreihen in Kapitel 5.4.2. lässt sich die Agglomeratgröße von Dekorpigment und Boehmit A in Anwesenheit eines Stabilisators allein durch die Auswahl einer gering agglomerierenden Flockungsmittels nicht steuern. Ein positiver Effekt auf die Verteilung von Dekorpigment B und Boehmit A in den Füllstoffansammlungen lässt sich so, wie bereits diskutiert (vgl. 5.4.1.), anhand der Opazität des Dekorlaminates nicht bewerten. Die Gesamtverteilung der Füllstoffe über das Papier ist bei derart großen Agglomeraten sehr ungleichmäßig, was sich negativ auf die Opazität nach Verarbeitung zum Dekorlaminat auswirkt und den positiven Effekt überlagern kann.

Um dennoch zu überprüfen zu können, ob die Angleichung der Oberflächenladung durch Verwendung eines Stabilisators einen positiven Effekt auf die TiO_2 -Effizienz hat, soll die Agglomeratgröße der Füllstoffdispersion für die Blattbildnerversuche nachträglich durch Scherung am Ultra Turrax auf die gewünschte Teilchengröße eingestellt werden. Dazu wird eine 5%ige TiO_2 -Extender Dispersion mit der Füllstoffzusammensetzung 67% Dekorpigment B und 33% Boehmit A mit 1,2% Polyacrylat hergestellt. Dann wird die Dispersion unter Scherung mit 1,5% PA versetzt. Nach 1 min Einwirkzeit wird die Teilchengröße der Füllstoffdispersion bestimmt. Anschließend wird die Dispersion am Ultra Turrax 30

bis 120s bei 2000U/ min geschert und die Teilchengrößenverteilung der Dispersion bestimmt. Durch die nachträgliche Scherung soll eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 3 μm erzielt werden. Wie die Versuchsreihen in 5.4.2. zeigen, liefert diese mittlere Agglomeratgröße eine gleichmäßige Füllstoffverteilung über das Papier. Die Teilchengrößenverteilungen in Abhängigkeit der Scherzeit sind in Abbildung 104 dargestellt.

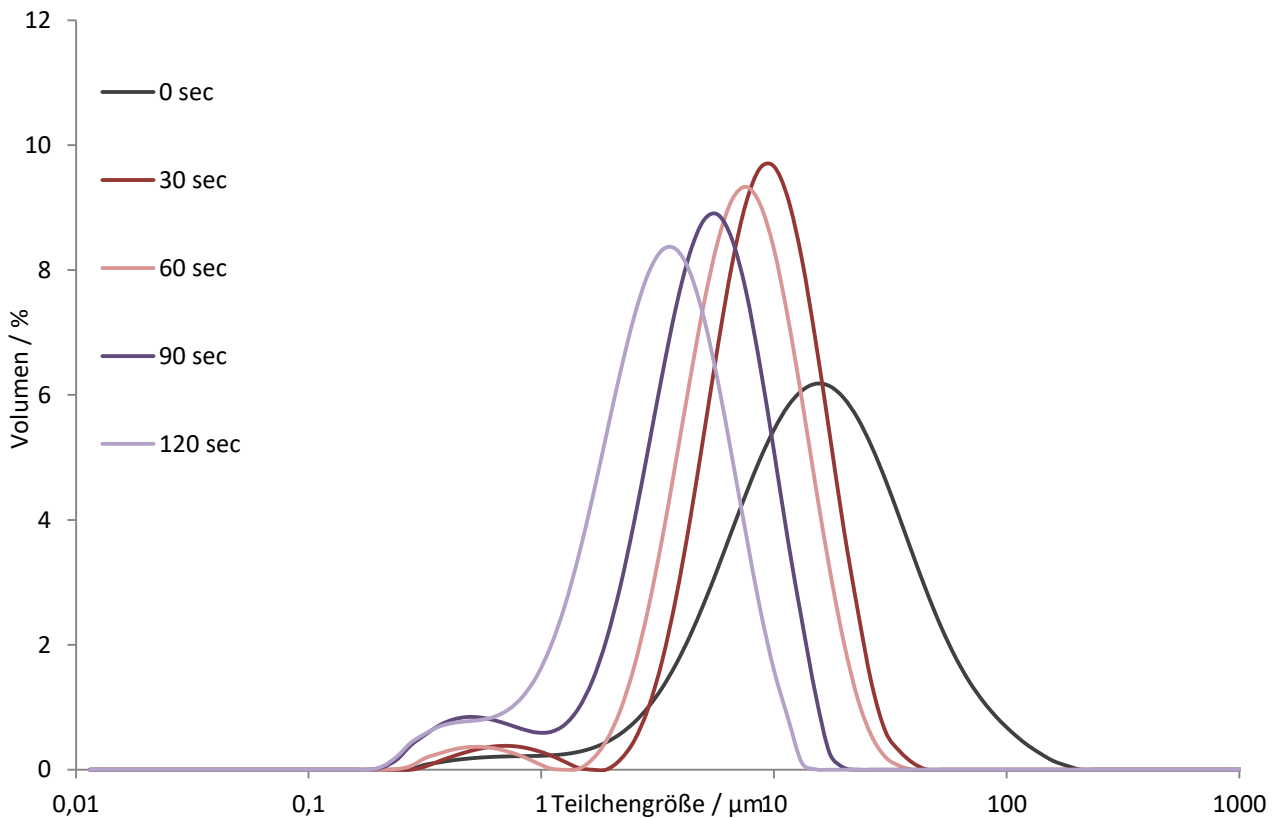


Abbildung 102: Teilchengrößenverteilung der TiO₂-Extender Dispersion mit 1,2% Polyacrylat-Stabilisator nach Dosierung von 1,5% PA 1 mit Anwendung unterschiedlicher Scherzeiten.

Wie in anhand der Teilchengrößenverteilungen in Abbildung 102 erkennbar ist, wird die gewünschte Agglomeratgröße von 2 bis 3 μm nach einer Scherzeit von 120 sec. Erreicht (s. auch Tab. 18)

Tabelle 18: Zusammenfassung der mittleren Teilchengrößen in Abhängigkeit der Scherzeit

Scherung 5TU/min	0 sec	30 sec	60 sec	90 sec	120 sec
D(50)/ μm	14,063	8,465	6,765	4,576	2,979

Mittels dieser Dispersionen werden anschließend nach der in 7.2. beschriebenen Methode und Rezeptur Dekorpapiermuster hergestellt. Hier soll zunächst überprüft werden, ob die Verwendung des Stabilisators einen Vorteil hinsichtlich der TiO₂-Extender-Verteilung in den Füllstoffansammlungen liefert, ohne dass der positive Effekt durch Bildung großer Agglomerate überlagert wird. Daher wird

bei der Blattbildung auf die Dosierung von Nassfestmittel verzichtet, um die durch Scherung eingestellte Agglomeratgröße auch in der Papiersuspension zu erhalten. Die Dekorpapiermuster werden nach der bekannten Methode zu Dekorlaminaten verarbeitet. Die Opazität der Dekorlamine wird wie in 7.4.1. beschrieben bestimmt und als Funktion des Gesamtaschegehaltes der Dekorpapiermuster ausgewertet. Als Referenz dient die Standardblattbildung mit einer nicht stabilisierten Dispersion aus 67% Dekorpigment B und 33% Boehmit A. Die Ergebnisse sind in Abbildung 105 zusammengefasst.

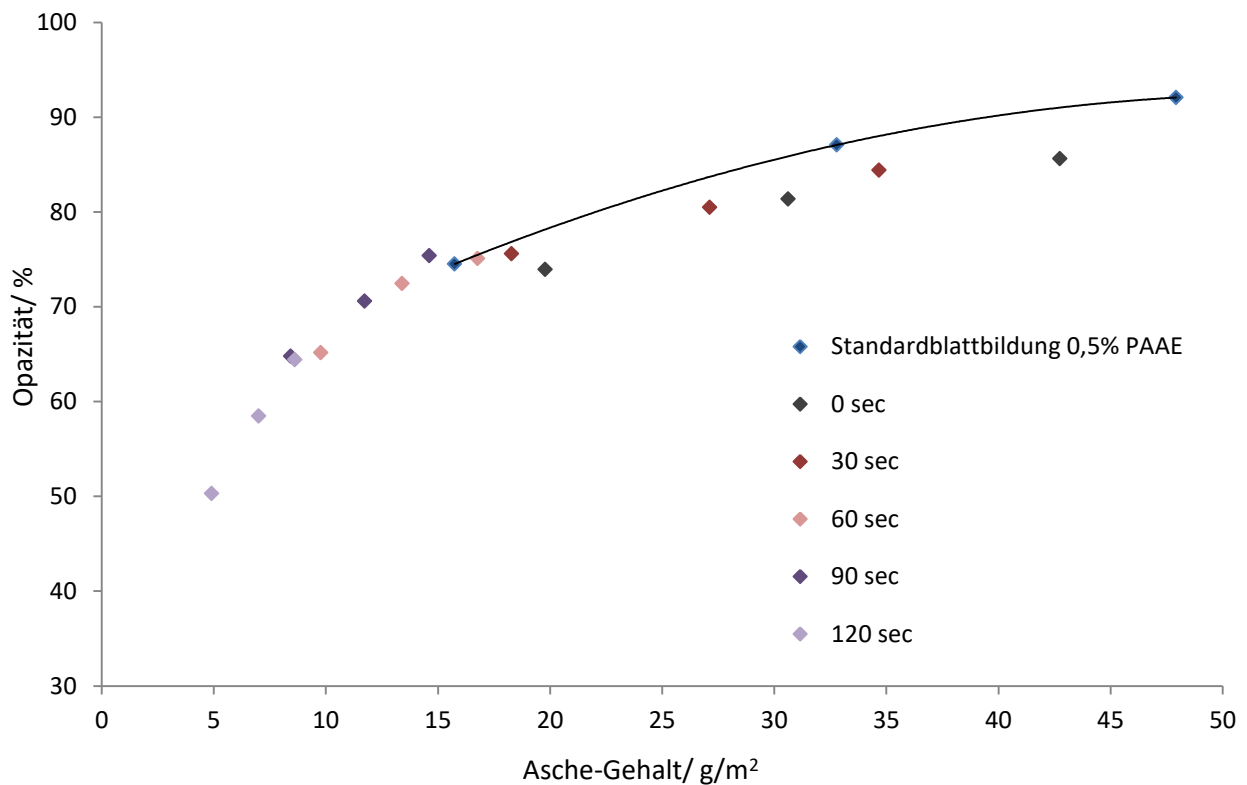


Abbildung 103: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Stabilisierung der Titandioxid-Extender-Dispersion mit 1,2% Polyacrylat. Vorflockung der Dispersion durch 1,5% PA 1 und Einstellung der Agglomeratgröße mittels unterschiedlicher Scherzeiten vor der Blattbildung im Vergleich zur Referenz mit Standardblattbildung.

Wie die Ergebnisse zeigen, führt die Reduzierung der Agglomeratgröße zunächst zu einer stark reduzierten Retention bei vergleichbarer Füllstoffdosierung. Bei den Versuchsreihen mit 0 und 30 sec Scherung ist die Opazität gegenüber der Referenz bei vergleichbarem Aschegehalt deutlich reduziert, was auf Grund der hohen Agglomeratgröße zu erwarten war. In den weiteren Versuchsreihen wird durch die geringe Retention noch nicht einmal der Sättigungsbereich der Opazitätskurve erreicht, die maximale Opazität liegt hier bei 75%. Einen positiven Effekt auf die Opazität durch die Stabilisatoren lässt sich auch bei reduzierter Agglomeratgröße in der Blattbildung auf Grund der geringen Retention nicht bewerten. REM Aufnahmen der Papierquerschnitte ausgewählter Muster in Abbildung 106 zeigen, dass bei einem Gesamtaschegehalt $< 15\text{g/m}^2$ kaum große Füllstoffansammlungen im den

Faserzwischenräumen vorliegen. Folglich ist der Effekt einer homogenen TiO_2 -Extender-Verteilung innerhalb dieser Füllstoffansammlungen auf die Opazität, sofern dieser vorliegt, bei derart geringem Füllstoffgehalt marginal.

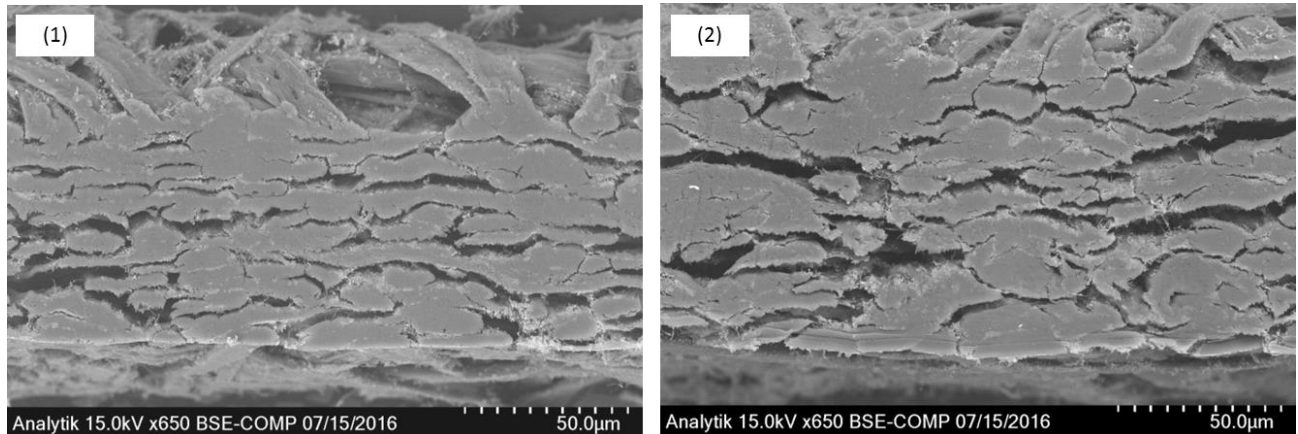


Abbildung 104: REM-Aufnahmen eines Dekorpapierquerschnittes zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung in der Füllstoff-Agglomerate. Stabilisierung der Titandioxid-Extender-Dispersion mit 1,2% Polyacrylat. Vorflockung der Dispersion durch 1,5% PA 1 und Einstellung der Agglomeratgröße mittels unterschiedlicher Scherzeiten vor der Blattbildung.

Abschließend lässt sich zu den Versuchsreihen mit Polyacrylat- und Polyphosphatstabilisatoren festhalten, dass ein positiver Effekt auf die TiO_2 -Extender-Verteilung innerhalb der Agglomerate nicht nachgewiesen werden konnte.

Folgende Erkenntnisse lassen sich auf Basis der Untersuchungen ableiten:

Mittels der Verwendung von Polyacrylat- bzw. Polyphosphatstabilisatoren lässt sich für Dekorpigment B und Boehmit A über einen breiten pH-Bereich ein hohes, negatives Zetapotential und somit eine hohe elektrostatische Stabilisierung generieren.

Gegenüber kationischen Flockungsmitteln zeigen diese stabilisierten Dispersionen ein sehr kritisches Flockungsverhalten. Zunächst ist die Flockung gegenüber der Flockungsmitteldosierung verzögert, sodass unterhalb einer kritischen Dosiermenge keine Agglomerate erzeugt werden und infolge dessen keine Füllstoffe retentiert werden. Ab einer kritischen Dosiermenge setzt eine unkontrollierte Agglomeration der Dispersion ein, was zu einer tragbaren Retention, aber auch einer sehr ungleichmäßigen Füllstoffverteilung im Papier führt.

Bei nachträglicher Einstellung der Agglomeratgröße ergibt sich ebenfalls keine tragbare Retention. Warum das Retentionsvermögen bei der Verwendung von Stabilisatoren auch bei Agglomeratgrößen von $3\text{ }\mu\text{m}$ so gering ist, muss in weiterführenden Untersuchungen geprüft werden.

5.4.5. Fazit aus den Untersuchungen zur Optimierung der TiO₂-Extender-Verteilung und Diskussion der Ergebnisse in Hinblick auf die großtechnische Dekorpapierherstellung

Im Rahmen der Untersuchungen zur Optimierung der TiO₂-Extender Verteilung im Dekorpapier konnte belegt werden, dass die Verteilung der Füllstoffe über das Papiergefüge die Opazität nach Verarbeitung zum Dekorlaminat maßgeblich beeinflusst. Es zeigte sich, dass eine gleichmäßige Verteilung durch die Bildung kleiner Füllstoffagglomerate erreicht werden kann. Die Agglomeratgröße wiederum kann durch die gezielte Auswahl des Flockungsmittels gesteuert werden. Unter den untersuchten Flockungsmitteln führten die Typen mit hoher Ladungsdichte und geringem Molekulargewicht zur Bildung kleiner Agglomerate und lieferten somit einen Vorteil hinsichtlich der TiO₂-Effizienz. Dieser Vorteil konnte auch bei zusätzlicher Dosierung des Nassfestmittels PAAE teilweise erhalten werden, wenn die Dosiermenge des Flockungsmittels und des Nassfestmittels aufeinander abgestimmt sind. Allerdings ist dies zunächst nur für die Blattbildung am Blattbildner im Labormaßstab mit der beschriebenen Rezeptur und Methode ohne Kreislaufschließung und bei einem definierten pH-Wert der Blattbildung bestätigt.

In der großtechnischen Papierherstellung werden neben der Papierrezeptur noch weitere Prozessadditive dosiert, welche sich ebenfalls auf die Flockung von TiO₂ und Extender auswirken können, sodass diese Ergebnisse nicht ohne weiteres auf die Dekorpapierproduktion übertragbar sind. Weiterhin existieren an einer Papiermaschine aus ökonomischen und ökologischen Gründen verschiedene ineinandergreifende Wasser- und Stoffkreisläufe, welche zum Teil nach der Papierbildung auf dem Sieb durch zusätzliche Prozesshilfsmittel aufgetrennt und wiederverwertet werden. Durch die Kreislaufführung des Prozesswassers kann es weiterhin zu Anreicherung der Papieradditive und Prozesschemikalien in der Papierrezeptur kommen, sodass die wirkliche Dosiermenge der Additive nicht exakt bekannt ist. Darüber hinaus durchläuft die Papiersuspension an der Papiermaschine unterschiedliche Stoffdichten und Temperaturen, der Einfluss dieser Faktoren wurde im Rahmen dieser Arbeit gar nicht betrachtet.

Da die beschriebenen Mechanismen an der Papiermaschine sehr komplex und schwierig im Labormaßstab nachstellbar sind, sind sie für grundlegende Untersuchungen nicht geeignet. Daher liegt hier der Fokus auf der Blattbildung am Blattbildner. Dies bedeutet aber auch, dass zu Übertragbarkeit der Ergebnisse weitere, tiefgehende Versuche nötig sind, welche die oben beschriebenen Mechanismen berücksichtigen.

Der Ansatz zur Verbesserung der TiO₂-Extender Verteilung durch Angleichung der Oberflächenladung und kontrollierter Agglomeration lieferte nicht den gewünschten Erfolg. Es zeigt sich eine unkontrollierbare Agglomeration bei der Kombination von anionischen Stabilisatoren und den kationischen Flockung- und Nassfestmitteln. Dies unterstreicht noch einmal die Schwierigkeit, die

Agglomeratgröße im Papierherstellungsprozess zu kontrollieren, insbesondere wenn entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte aufeinandertreffen und mit den Füllstoffen wechselwirken.

Weiterhin werden zur Erstellung nuancierter oder farbiger Dekorpapiere unter anderem organische Farbpigment-Dispersionen eingesetzt, welche ebenfalls mit Polyacrylaten und/ oder Polyphosphaten stabilisiert sind. Hier sind ähnliche Wechselwirkungen mit dem Nassfestmittel und auch anderen kationischen Papieradditiven zu erwarten, wie in Kap. 5.4.1. und 5.4.4. für das TiO_2 -Pigment gezeigt werden konnten.

Auf Basis dieser Grundlagenversuche kann keine generelle Empfehlung für die großtechnische Dekorpapierherstellung abgeleitet werden. Vielmehr sind hier grundlegende Mechanismen zur Flockung und Verteilung von Pigmenten im Dekorpapier herausgearbeitet worden, welche die Stellschrauben hinsichtlich der Streueffizienz der im Dekorpapier eingebauten TiO_2 -Pigmente aufzeigen. Diese Grundlegenden Erkenntnisse können als Ansatz zur Optimierung des großtechnischen Papierherstellungsprozesses genutzt werden. Die Einflussfaktoren, die das Agglomerationsverhalten der Pigmente und Füllstoffe beeinflussen, sind hier noch einmal zusammengefasst:

- Die Oberflächenladung des Pigmentes bzw. Füllstoffs beim pH-Wert der Blattbildung. Die durchgeführten Untersuchungen beziehen sich auf die Blattbildung im neutralen pH-Bereich von 6,5 bis 7. Die Agglomeration der Pigmente und Füllstoffe durch die kationischen Flockungsmittel hängt stark von der Oberflächenladung der Partikel beim pH-Wert der Flockungsmitteldosierung ab
- Allgemein bestimmen die Eigenschaften der Flockungsmittels die Agglomeration der Füllstoffe, insbesondere das Molekulargewicht und die Ladungsdichte
- Weiterhin ist die Dosiermenge des Flockungsmittels entscheidend
- Bei Kombination mehrerer Flockungsmittel bestimmen beide das Agglomerationsverhalten, durch geschickte Kombination kann die Agglomeration der Füllstoffe aber vermindert werden, maßgeblich sind hier
 - Die Dosierreihenfolge, das gering agglomerierende Flockungsmittel sollte zuerst auf die Füllstoffe dosiert werden
 - Die Dosiermenge, das geringer agglomerierende Flockungsmittel muss in ausreichender Menge dosiert werden, um ein weiteres Anwachsen der Agglomerate durch das stark agglomerierende Fixiermittel zu verhindern
- Die Verwendung anionischer Polyacrylat- und Polyphosphatstabilisatoren zur Stabilisierung der Füllstoffdispersion beeinflussen das Agglomerationsverhalten gegenüber kationischen Flockungsmitteln extrem. Eine Kontrolle der Agglomeratgröße durch das Flockungsmittel ist in diesem Fall nicht möglich.

5.4.6. Übertrag der Ergebnisse auf die Versuchspapiermaschine

Neben dem Hauptkriterium der Opazität ergeben sich durch die Weiterverarbeitung weitere Anforderungen an das Dekorpapier. Da Blattbildner-Muster insbesondere hinsichtlich mechanischer Eigenschaften nicht repräsentativ sind, wurden zur Überprüfung der Papiereigenschaften wie Nass- und Trockenfestigkeit, Lichteinheit und Farbstabilität sowie der Heiß-pH-Extrakt und Imprägnierbarkeit Dekorpapiere an der Versuchspapiermaschine (VPM) hergestellt. So konnte eine größere Menge vergleichbarer Muster produziert werden, die zur Ausprüfung genutzt wurden. Für die Versuchsreihe wurde die Einstellung gewählt, welche innerhalb der Randbedingungen der Dekorpapierherstellung die bestmögliche Effizienz liefert. Basierend auf den vorhergehenden Untersuchungen ist dies:

- Das hinsichtlich der Ausgangsteilchengröße optimierte Dekorpigment B
- Der mit der Dekorpapierherstellung kompatible Extender Boehmit A mit geringer Partikelgröße
- Ein Verhältnis von 67wt-% TiO_2 -Pigment und 33wt-% Boehmit, sodass eine effektive Abstandhaltung gewährleistet werden kann ohne den Gesamtaschegehalt massiv zu erhöhen
- Dosierung von 0,75% PA 1 vor Dosierung der 0,5% des Nassfestmittels PAAE zur Einstellung einer tragbaren Nassfestigkeit und gleichzeitiger Gewährleistung einer gleichmäßigen Verteilung der Pigmente über das Papier

Referenzpunkt zur Beurteilung der Papiereigenschaften, der Farbneutralität und besonders der Lichteinheit dient die Papierherstellung mit 100% Dekorpigment A, da dies der großtechnischen Produktionsweise des Dekorpapiers entspricht. Die Qualitätsmerkmale dieser Referenz müssen annähernd erreicht werden. Für alle drei Varianten wurden Dekorpapiere mit einem Flächengewicht von 100g/m^2 und 30% Aschegehalt hergestellt.

Lichteinheit und Farbstabilität

Aus der Anwendung des Dekorpapiers zu Beschichtung von Möbelfronten, insbesondere für sehr langfristig genutzte Einrichtungen wie Einbauküchen ergibt sich eine sehr hohe Anforderung hinsichtlich der Lichteinheit und der Farbstabilität (siehe Kapitel 4.1. und 5.2.) Unter Lichteinheit eines Dekorpapieres wird in der Regel die Vergrauungsstabilität des Laminates gegenüber UV-Strahlung verstanden. Diese wird hauptsächlich durch die photokatalytischen Prozesses im TiO_2 -Pigment bestimmt. Die Farbstabilität bezieht sich darüber hinaus auf Verfärbung durch Abbau organischer Materialien wie der Harzmatrix, dem Zellstoff oder auch organischen Rückständen oder Zusätzen in Füllstoffen. Die Dekorpapiermuster wurden nach der in 7.2.3. beschriebenen Methode zu Dekorlaminaten verarbeitet und wie in 7.3.1. beschrieben auf ihre Lichteinheit und Farbstabilität hin überprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Kombination von Dekorpigment B

und Boehmit A weist gegenüber dem Dekorpigment A in gleicher Abmischung und der Referenz mit 100% Dekorpigment A eine erhöhte Vergrauung auf. Die Verschiebung der a- und b-Werte sind im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar.

Die reduzierte Lichtechtheit ergibt sich zum einen aus dem Einsatz des Extenders, wie der Vergleich der Muster Versuchspigment mit Boehmit und Dekorpigment mit Boehmit zeigt. Zum anderen liefert das Versuchspigment selbst im Vergleich zum Dekorpapier eine verringerte Lichtechtheit, wie bereits in Kapitel 5.2. erläutert wurde.

Tabelle 19: Papiereigenschaften und UV-Stabilität der Lamine mit Dekorpigment A und B mit Boehmit im Vergleich zum Dekorpigment A ohne Extender (Standard)

	67% Dekorpigment B 33% Boehmit A	67% Dekorpigment A 33% Boehmit A	100% Dekorpigment A
Flächenmasse/ g/m ²	102±0,5	103±0,5	102±0,5
Aschegehalt/ g/m	29,5±0,1	30,2±0,1	31,1±0,1
Delta L	1,34± 0,2	1,03± 0,2	0,80 ± 0,2
Delta a	0,06 ± 0,02	0,06 ± 0,2	0,07± 0,2
Delta b	0,1± 0,05	0,1± 0,05	0,03± 0,05

Luftdurchlässigkeit, Harzaufnahme und Heiß-pH-Extrakt

Die säurekatalysierte Aushärtung des Imprägnierharzes wird unter anderem auch durch die pH-Umgebung in der Dekorpapiermatrix bestimmt. Eine hohe Pufferkapazität von Pigment und Füllstoff kann den pH-Wert der aufgenommenen Harzlösung beeinflussen und so die Aushärtung verzögern oder gar unterbinden. Ein Maß für die pH-Umgebung im Dekorpapier ist der Heiß-pH-Extrakt. Zur optimalen Weiterverarbeitung ist ein neutraler bis leicht saurer Heiß-pH-Wert nötig. Ein großes Füllstoffvolumen kann darüber hinaus auch die Porosität des Papiers reduzieren und somit die Harzaufnahme verzögern. Dies lässt sich anhand der Luftdurchlässigkeit und der Harzpenetrationszeit sowie der Harzaufnahme (s. Kapitel 7.3.4.) beurteilen. Der Heiß-pH-Extrakt, die Luftdurchlässigkeit nach Gurley, sowie Harzaufnahme und Penetration werden durch den Einsatz von Dekorpigment B und Extender gegenüber der Referenz nicht signifikant verändert.

Tabelle 20: Imprägniereigenschaften der Versuchspapiere mit Dekorpigment A und B mit Boehmit im Vergleich zum Dekorpigment A ohne Extender (Standard)

	67% Dekorpigment B 33% Boehmit A	67% Dekorpigment A 33% Boehmit A	100% Dekorpigment A
heiß-pH	7,2±0,2	7,1±0,2	7,1±0,2
Gurley/ s	8,3±0,5	8,4±0,5	8,0±0,5
Harzaufnahme/ %	120±5	117±5	120±5
Harzpenetration/ s	2±0,5	2±0,5	2±0,5

Mechanische Stabilität

Im Zuge der Weiterverarbeitung muss das harzgetränkte Dekorpapier den Zugkräften in der Imprägniermaschine standhalten. Die setzt eine ausreichende Nassfestigkeit des Produktes voraus. Neben der Dosierung einer ausreichenden Menge Nassfestmittel wird die Nassbruchlast unter anderem auch durch Art und die die Gesamtmenge an Füllstoff und Pigment sowie der Menge an Zellstoffaser bestimmt. Die Festigkeiten werden durch die Faser-Faser-Wechselwirkungen der Zellstoffmatrix bzw. der kovalenten Verknüpfung der Fasern durch das Nassfestmittel bestimmt. Der Einbau großer Mengen eines Füllstoffes mit vergleichsweise geringer Dichte stellt ein großes Volumen dar, welches die Anzahl der Faser-Faser-Knüpfungspunkte verringert und so die Trocken- und Nassfestigkeit reduziert. Je nach Größe und Ladung der Oberfläche haben Pigmente und Füllstoffe eine mehr oder minder hohe Affinität zum kationischen Nassfestmittel und binden dieses durch Adsorption. Dies führt zum einen zur unerwünschten Agglomeration und zum anderen zu einer Verringerung der Nassfestigkeit, da das Nassfestmittel so nicht mehr zur Verknüpfung der Zellstofffaser zur Verfügung steht. Dies soll aber durch die vorherige Absättigung mit PA 1 verhindert werden.

Die Ausprüfung der VPM-Papiere nach der in 7.3.2. beschriebenen Methode zeigt einen geringen Verlust an Nassbruchlast (s. Tab. 20) durch Einsatz des Dekorpigment B mit Extender. Die Trockenbruchlast fällt mit Extender sogar leicht erhöht aus.

Tabelle 21: Mechanische Stabilität der Versuchspapiere mit Dekorpigment A und B mit Boehmit im Vergleich zum Dekorpigment A ohne Extender (Standard)

	67% Dekorpigment B 33% Boehmit A	67% Dekorpigment A 33% Boehmit A	100% Dekorpigment A
Trockenbruchlast/ N/ 15 mm	55,4±1	56,9±1	53,6±1
Nassbruchlast/ N/ 15mm	10,1±0,5	11,3±0,5	12,7±0,5

Fazit aus der Versuchsreihe an der Versuchspapiermaschine

Die Ausprüfung der Dekorpapiermuster der Versuchspapiermaschine ergibt, dass die mechanischen Eigenschaften und die Imprägnierbarkeit bei Einsatz von Dekorpigment B in Kombination mit 33% Boehmit A sich nicht signifikant verschlechtern. Als kritisch erweist sich hier eine Zunahme der Vergrauung nach Bestrahlung im Xenon-Tester. Wie anfangs gezeigt, handelt es sich bei dem Dekorpigment B um eine Kompromisslösung aus Teilchengrößenverteilung und Vergrauungsstabilität, sodass eine gewisse Reduzierung der Lichtechtheit zu erwarten war. Insgesamt ist eine Vergrauung in der Größenordnung von $\Delta L < 1,5$ im Hinblick auf die Anwendung noch vertretbar.

5.4.7. Finaler Vergleich der mittels eines Extenders und einer optimierten TiO₂-Extender-Verteilung erzielten TiO₂-Effizienz zur TiO₂-Effizienz in einer Lackschicht

Wie bereits in Kapitel 5.3.10. erläutert, ist es ein strategisches Ziel der Untersuchungen, durch eine Optimierung der Einbauweise des TiO₂-Pigmentes in das Dekorpapier- bzw. Dekorlaminat die Zielopazität 90% mit einem vergleichbar niedrigen TiO₂-Gehalt zu realisieren, wie dies mit einer Lackschicht möglich ist.

Durch eine Optimierung der TiO₂-Teilchengröße und mechanischer Abstandshaltung mittels eines Extenders konnte die TiO₂-Effizienz einer Lackschicht, wie in Kapitel 5.3.10. gezeigt, noch nicht erreicht werden. REM-Analysen zeigten, dass die Gesamtverteilung der Pigmente über das Fasergefüge im Vergleich zur Lackschicht sehr inhomogen ist. Außerdem schien die Verteilung von TiO₂ und Extender in den Füllstoffansammlungen noch optimierbar zu sein. Daher wurden in diesem Kapitel weitere grundlegende Versuche zur Agglomeration und Flockung durchgeführt, um eine gleichmäßigere Pigment-Verteilung im Dekorpapier und so auch im Dekorlaminat zu generieren.

In den Versuchsreihen zeigte sich, dass ein Polyamin Flockungsmittel mit hoher Ladungsdichte und geringem Molekulargewicht in der Blattbildung zu kleinen TiO₂-Extender-Agglomeraten und so zu einer gleichmäßigen Gesamtverteilung der Pigmente über das Fasergefüge führt. So konnte nach Verarbeitung zum Dekorlaminat eine im Vergleich zur Standardblattbildung mit dem Nassfestmittel PAAE erhöhte TiO₂-Effizienz erzielt werden. Die Ansätze zur Optimierung der TiO₂-Extender-Verteilung innerhalb der Agglomerate haben indes kein Potential zur Effizienzsteigerung gezeigt.

Analog zu Kapitel 5.3.9. soll nun geprüft werden, ob sich mit der optimierten TiO₂-Extender Verteilung der Opazitätsverlauf einer Lackschicht prinzipiell nachstellen lässt. Wie bereits zuvor beschrieben, ist bei einer Extendermenge von 50% Boehmit A ausreichend Extendervolumen zur Vereinzelung der TiO₂-Pigmente vorhanden. Neben dem Extendervolumen ist auch die Ausgangsteilchengröße des TiO₂-Pigmentes für die TiO₂-Effizienz entscheidend, daher wird hier neben dem Dekorpigment B das Lackpigment A eingesetzt.

Zur Erzielung einer gleichmäßigeren Füllstoffverteilung über das Papier wird außerdem das gering agglomerierende Flockungsmittel PA 1 während der Blattbildung dosiert. Die Blattbildung erfolgt nach der in Kapitel 7.2. beschriebenen Methode unter Einsatz von 50% Boehmit A und 50% Dekorpigment B (vgl. Kapitel 5.3.9.). Anschließend werde die Dekorpapiere zu Dekorlaminaten verarbeitet und die Opazität der Lamine bestimmt (s. 7.2.3. und 7.4.1.). Die Opazität wird als Funktion des TiO₂-Gehaltes ausgewertet und ist in Abbildung 105 dargestellt.

Als Referenz dienen hier die entsprechenden Versuchsreihen mit 0,5% PAAE aus Kapitel 5.3.9.

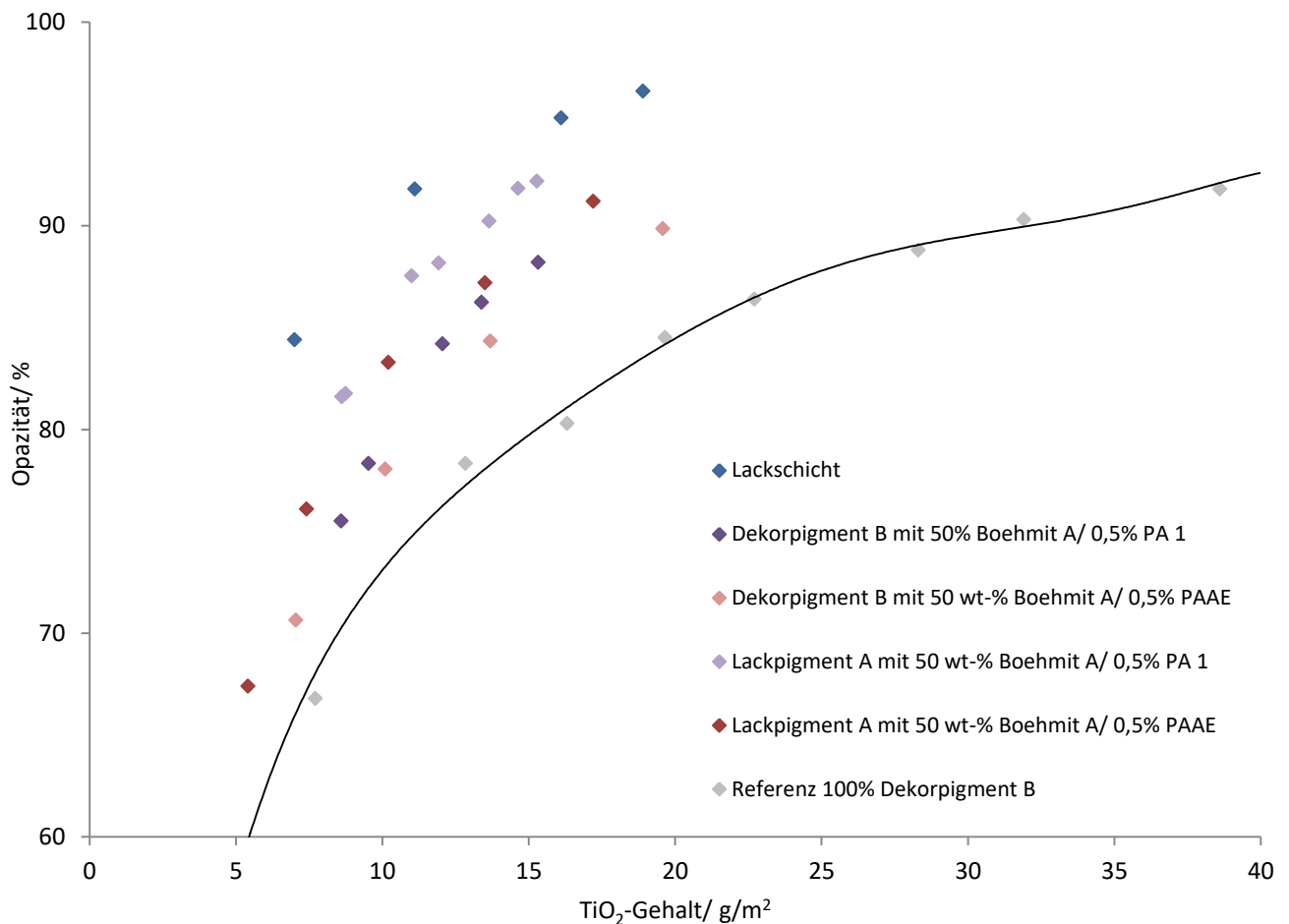


Abbildung 105: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des TiO₂-Gehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B bzw. Lackpigment A in Kombination mit 50% Boehmit A mit 0,5% PAAE bzw. PA 1. im Vergleich zum Opazitätsverlauf einer Lackschicht.

Zunächst lässt sich festhalten, dass die Dosierung von 0,5% PA 1, wie erwartet, gegenüber der Blattbildung mit 0,5% PAAE einen deutlichen Vorteil hinsichtlich der TiO₂-Effizienz liefert. Gleichzeitig bestätigt sich auch bei den Versuchsreihen mit PA 1 der Einfluss der Ausgangsteilchengröße des TiO₂-Pigmentes, das Lackpigment A führt bei vergleichbarem TiO₂-Gehalt zu einer deutlich erhöhten Opazität. Allerdings lässt sich auch mit dem Lackpigment A in Kombination mit 50% Boehmit A und optimierter Verteilung durch Dosierung von PA 1 statt PAAE die TiO₂-Effizienz einer Lackschicht nicht vollends erreichen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Versuchsreihen werden anhand der Opazitätsverläufe jeweils die nötige Menge TiO₂-Pigment zur Erzielung einer Opazität von 90% bestimmt und in Tabelle 22 zusammengefasst.

Hier wird aber auch deutlich, dass durch die systematische Optimierung der Einflussfaktoren Ausgangsteilchengröße, mechanische Abstandshaltung und der Verteilung der Füllstoffe über das Faservlies der TiO₂-Bedarf eines Dekorlaminates gegenüber der Ausgangssituation in Kapitel 5.1.3.1 mehr als halbiert werden konnte.

Tabelle 22: Zusammenfassung des TiO₂-Bedarfes der Versuchsreihen zur Erzielung einer Opazität von 90%

	Menge TiO ₂ -Pigment / g/m ²
100% Dekorpigment A/ 0,5% PAAE	34±1
100% Dekorpigment B/ 0,5% PAAE	31±1
100% Lackpigment A/ 0,5% PAAE	30±1
Dekorpigment B mit 50% Boehmit A/ 0,5% PAAE	20±1
Dekorpigment B mit 50% Boehmit A/ 0,5% PA 1	18±1
Lackpigment A mit 50% Boehmit A/ 0,5% PAAE	15±1
Lackpigment A mit 50% Boehmit A/ 0,5% PA 1	13,5±1
Lackschicht	9±1

Dass die angestrebte TiO₂-Effizienz der Lackschicht mittels eines Dekorlaminates letztlich nicht ganz erreicht werden konnte, kann zum einen dadurch erklärt werden, dass im Dekormalimat bedingt durch das Volumen der Zellstoffmatrix insgesamt weniger Volumen zur Verteilung der Pigmente zur Verfügung steht (siehe Kap. 5.1.2.). Darüber hinaus ist die Verteilung der Pigmente in einem Dekorlaminat bedingt durch das Fasergefüge nie ganz homogen. Wie bereits zu Beginn der Untersuchungen dargelegt wurde, wird ein großer Teil des Volumens der Dekorlaminat-Schicht durch das Fasergefüge in Anspruch genommen. Dort, wo im Laminat eine Zellstofffaser liegt, können natürlich keine TiO₂-Pigmente vorliegen, gleichzeitig wird diese Zellstofffaser bei Einbettung in die Imprägnierharz Matrix auch noch nahezu transparent, sodass ein optisch transparenter Bereich des Ausmaßes der Zellstofffaser entsteht. Diese Inhomogenität der Deckkraft muss durch die TiO₂-Pigmente überkompensiert werden, während bei der Lackschicht die Pigmente homogen über die gesamte Schicht verteilt sind (vgl. Abb. 70). Diese Hypothese müsste durch weiterführende Untersuchungen, beispielsweise durch Reduzierung des Zellstoffvolumens in der Dekorlaminatschicht, gestützt werden. Dies wird aber Rahmen dieser Arbeit aber nicht abgedeckt, da der Fokus hier darauf liegt, die TiO₂-Effizienz innerhalb der Randbedingungen der Dekorpapierherstellung zu optimieren.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen zur Streuung von TiO_2 -Pigmenten in Dekorpapieren bzw. Dekorlaminaten unternommen. Ziel war es, die Streueffizienz der TiO_2 -Pigmente signifikant zu steigern und unter Erhaltung der Opazität einen möglichst großen Anteil des kostenintensiven Rohstoffes Titandioxid bei der Dekorpapierherstellung einzusparen.

Durch die Betrachtung der theoretischen Grundlagen der Lichtstreuung und der optischen Eigenschaften pigmentierter Schichten konnten die Einflussfaktoren auf die Streueffizienz von Titandioxidpigmenten identifiziert werden. Als entscheidend erwies sich hier die Teilchengröße des Titandioxidpigmentes, die Verteilung der Pigmente in der Matrix und der Brechungsindexunterschied an der Grenzfläche zwischen Weißpigment und umgebender Matrix. Der Brechungsindexunterschied wurde als Einflussfaktor aus den weiteren Untersuchungen ausgeklammert, da zum einen das Titandioxid unter den kommerziell verfügbaren Pigmenten bereits den höchsten Brechungsindex hat. Zum anderen wird die umgebende Matrix, in diesem Fall das Imprägnierharz, durch den Weiterverarbeiter bestimmt, sodass der Dekorpapierhersteller hier keinen Einfluss nehmen kann.

Aus der Betrachtung der Mie-Theorie folgt, dass Titandioxid-Pigmente bei einem Partikeldurchmesser von ca. $0,3\mu\text{m}$ die maximale Streuintensität liefern. Gleichzeitig ist hier das Verhältnis aus Streuwirkungsquerschnitt und geometrischen Querschnitt hier maximal: Auf Grund von Beugungseffekten in der Nähe der Partikeloberfläche ist der Streuwirkungsquerschnitt eines TiO_2 -Partikels etwa doppelt so groß wie der geometrische Durchmesser. Infolge dessen kann das maximale Streupotential eines Pigmentteilchens nur dann ausgeschöpft werden, wenn die Pigmente voneinander vereinzelt mit einem Mindestabstand von $0,6\mu\text{m}$ in der umgebenden Matrix fixiert werden. Eine Annäherung der Pigmente über diesen Abstand hinaus führt zu einem Überlapp der Streuwirkungsquerschnitte und so zu einem Verlust des Streupotentials.

Der Abgleich der Teilchengrößenverteilungen der TiO_2 -Pigmente für die Dekorpapierherstellung zeigte bei gleicher Primärteilchengröße herstellungsbedingt eine deutlich höhere mittlere Teilchengröße als die TiO_2 -Pigmente für die Lackherstellung. Für die Anwendung im Dekorpapier wird hier auf die Primärpartikel zur Erhöhung der Lichtechtheit eine Schicht aus verschiedenen Oxiden aufgefällt, welche die photochemische Vergrauung des Titandioxids unterbinden, die Partikel aber gleichzeitig auch zu größeren Clustern verkleben.

Auch hinsichtlich der Verteilung der TiO_2 -Pigmente unterscheiden sich eine Dekorlaminatschicht und eine Lackschicht deutlich. In der Lackschicht liegen die Pigmentpartikel sehr homogen über die gesamte Schichtdicke verteilt vor, im Dekorpapier werden sie hingegen, bedingt durch die Flockung zur Retendierung im Faservlies während der Papierherstellung, in großen Agglomeraten eingebaut. Innerhalb dieser Agglomerate überlappen die Streuquerschnitte der einzelnen Pigmente maximal, sodass der Theorie nach bis zu 70% des Streupotentials gegenüber vereinzelt Partikeln verloren

geht. Dies resultiert darin, dass in einer Lackschicht im Vergleich zum Dekorlaminat zur Erzielung einer vergleichbaren Opazität nur etwa ein Viertel der TiO₂-Pigmentmenge erforderlich ist. Um dieses Potential der Titandioxideinsparung auf das Dekorpapier zu übertragen, wurde die Streueffizienz der TiO₂-Pigmente im Dekorpapier nach den zuvor identifizierten Stellschrauben optimiert.

Im ersten Schritt wurde die Ausgangsteilchengröße der TiO₂-Pigmente reduziert. In Kooperation mit einem Pigmenthersteller wurde ein TiO₂-Pigment, Dekorpigment B, entwickelt, welches im Vergleich zu den kommerziell erhältlichen Dekorpigmenten eine deutlich geringere mittlere Teilchengröße und gleichzeitig noch eine ausreichende Vergrauungsstabilität liefert. Die optimierte Teilchengröße von Dekorpigment B allein lieferte aber in der Standardblattbildung speziell bei den für Dekorpapier relevanten Aschegehalten >30% keinen signifikanten Vorteil. Da der Einbau der TiO₂-Pigmente im Dekorpapier aber in Form von Agglomeraten erfolgt, müssen die Pigmente auch innerhalb dieser Agglomerate auf Abstand gehalten werden, um letztlich eine Steigerung der Streueffizienz zu erzielen. Dazu sollte ein Extender eingebaut werden, der die Pigmente mechanisch auf Abstand hält.

In einem Extenderscreening wurde zunächst eine große Auswahl handelsüblicher Füllstoffe auf ihre Tauglichkeit als Extender in Dekorpapier bewertet. In weiteren Laborversuchen wurden ausgewählte Materialien in der Blattbildung geprüft. Das Einsatzverhältnis wurde so gewählt, das TiO₂ und Extender im Dekorpapier in einem 1:1 Volumenverhältnis vorliegen. Mit dem Boehmit wurde schließlich eine geeignete Modellsubstanz gefunden, welche in größeren Mengen eingesetzt werden konnte, ohne die Qualität des Papiers maßgeblich zu beeinträchtigen. Es wurde gezeigt, dass eine geringe Teilchengröße des Extenders die effektivste Abstandshaltung im Verhältnis zu eingebauten Volumen liefert. Als optimal erwies sich hier eine Extender-Teilchengröße in der Größenordnung der Teilchengröße des TiO₂-Pigmentes von 0,3 bis 0,5 µm.

In Kombination mit einem Extender weist das speziell entwickelte Dekorpigment B eine deutlich höhere Streueffizienz als das Standardpigment A auf, da hier der Vorteil der optimierten Ausgangsteilchengröße durch die Abstandshaltung auch im Dekorpapier zum Tragen kommt.

Die Variation des Einsatzverhältnisses von TiO₂ und Extender zeigte, dass die Effizienz mit zunehmender Extendermenge ansteigt, da der Grad der Verdünnung und so auch die Wahrscheinlichkeit einer effektiven Abstandshaltung zunehmen. Der Effizienzgewinn läuft aber gegen eine Sättigung, sodass sich ein optimaler Einsatzbereich findet, in dem die Effizienzsteigerung im Vergleich zur eingesetzten Extendermenge am höchsten ist. Gleichzeitig wird hier die zusätzliche Extendermenge noch durch die Effizienzsteigerung hinreichend kompensiert, sodass das Gesamtaschevolumen nicht zu stark ansteigt und so die Papiereigenschaften nicht maßgeblich beeinträchtigt werden. Als sinnvoller Extenderanteil für die weiterführenden Untersuchungen wurden 33wt-% Boehmit A definiert. Die Versuchsreihe zeigte aber auch, dass sich die Effizienz einer Lackschicht auch mit Hilfe von über 50wt-% Boehmit im Dekorpapier nicht realisieren lässt, obwohl hier ausreichend Extendervolumen zur vollständigen Vereinzelung der TiO₂-Pigmente zur Verfügung

steht. Wie REM-Analysen belegten, besteht bei der Verteilung von TiO_2 und Extender innerhalb der Füllstoffagglomerate noch Potential zur Optimierung. Auch die makroskopische Verteilung der TiO_2 -Pigmente über das Dekorpapier ist immer noch deutlich inhomogener als in der Lackschicht. Daher wurden weitere Untersuchungen zur Optimierung dieser beiden Punkte unternommen.

Da Dekorpigment B und Boehmit A beim pH-Wert der Flockungsmitteldosierung ein unterschiedliches Zetapotential aufweisen, interagieren sie sehr unterschiedlich mit dem zur Flockung eingesetzten kationischen Nassfestmittel PAAE. Durch Aufbringen von anionischen Polyacrylat- bzw. Polyphosphatstabilisatoren konnte die Oberflächenladung der beiden Komponenten über den gesamten relevanten pH-Bereich angeglichen werden. Die Verwendung von Stabilisatoren führt aber nicht, wie zuvor erwartet, zu einer gleichmäßigeren Flockung von TiO_2 und Extender. Stattdessen verzögert sich die Flockung gegenüber der Flockungsmitteldosierung lediglich, bis ab einer kritischen Flockungsmittelmenge eine unkontrollierte Agglomeration einsetzt. In der Blattbildung führt dies zu einer reduzierten Streueffizienz bei gleichzeitig reduzierter Retention.

Um die makroskopische Verteilung von TiO_2 und Extender über das Faservlies zu optimieren, wurden weiterhin grundlegende Untersuchungen zur Agglomeration von TiO_2 und Extender in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Ladungsdichte der Flockungsmittel durchgeführt. Dazu standen eine Serie Polyvinylamine mit variierender Ladungsdichte und eine Serie linearer, quaternärer Polyamine mit variierendem Molekulargewicht zur Verfügung. Es wurde herausgearbeitet, dass insbesondere das Flockungsmittel PA 1 mit einem geringen Molekulargewicht und einer hohen Ladungsdichte zu einer geringen Agglomeratgröße führt. In der Blattbildung ergibt sich dadurch eine gleichmäßigere Verteilung der Füllstoffe über das Faservlies und so eine gesteigerte TiO_2 -Effizienz.

Zur Generierung einer ausreichenden Nassfestigkeit ist die Dosierung des Nassfestmittels bei der Blattbildung allerdings unverzichtbar. Auf Grund seines hohen Molekulargewichtes und seiner geringen Ladungsdichte bildet es aber sehr große Agglomerate und ist somit sehr kritisch hinsichtlich der TiO_2 -Effizienz. Die zusätzliche Dosierung von Nassfestmittel nach Dosierung des PA 1 führt zunächst zu einem weiteren Anwachsen der durch das PA 1 erzeugten Agglomerate. Durch eine ausreichend hohe Dosiermenge des PA 1 lässt sich dieses Anwachsen jedoch verhindern, da so die TiO_2 -Extender Agglomerate kationisch abgesättigt werden und nicht mehr mit dem PAAE wechselwirken. So kann der Effizienzvorteil des gering agglomerierenden Flockungsmittels PA 1 bei gleichzeitiger Gewährleistung der Nassfestigkeit erhalten werden.

Weiterhin wurde geprüft, ob sich die Agglomeration bei der Verwendung der anionischen Stabilisatoren durch das gering agglomerierende Flockungsmittel PA 1 steuern lässt. Aber auch gegenüber diesem Flockungsmittel zeigte sich nach anfänglicher Verzögerung ab einer kritischen Dosiermenge eine unkontrollierte Agglomeration der TiO_2 -Extender Dispersion und somit kein Vorteil hinsichtlich der TiO_2 -Effizienz. Die Untersuchungen zum Flockungsverhalten der TiO_2 -Pigmente in Gegenwart entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte wurden insbesondere im Hinblick auf die

größtechnische Dekorpapierherstellung kritisch diskutiert. Neben der eigentlichen Papierrezeptur werden hier außerdem verschiedene Prozesschemikalien dosiert, welche ebenfalls das Agglomerationsverhalten der TiO_2 -Pigmente beeinflussen.

Auf Basis dieser Untersuchungen kann eine Rezeptur abgeleitet werden, die unter den zuvor definierten Randbedingungen der Dekorpapierherstellung im Labormaßstab die maximale TiO_2 -Effizienz liefert. Empfehlenswert ist hier eine Kombination des speziell entwickelten Dekorpigmentes B in Kombination mit 33 wt-% des Extenders Boehmit A zur mechanischen Abstandshaltung innerhalb der Füllstoffagglomerate. Zur Generierung einer gleichmäßigen Verteilung der Füllstoffe über das Faservlies empfiehlt sich außerdem die Dosierung von 0,5% PA 1 auf die Papiersuspension vor der Dosierung der notwendigen Nassfestmittelmenge. Diese Rezeptur wurde auf eine Versuchspapiermaschine übertragen, um anhand der Muster die weiteren Qualitätseigenschaften der Papiere gegenüber der Standardrezeptur auszuprüfen. Die Untersuchungen ergaben, dass die Papierfestigkeiten und die Imprägnierbarkeit der Papiere gegenüber der Referenz nicht signifikant verändert wurden. Lediglich die Vergrauungsstabilität ist bei Verwendung des Dekorpigment B gegenüber der Referenz reduziert, da es sich hier um eine Kompromisslösung aus Vergrauungsstabilität und Teilchengröße handelt.

In einem zweiten Untersuchungsstrang sollte neben der Ausarbeitung einer anwendungstechnisch sinnvollen Lösung zur Erhöhung der TiO_2 -Effizienz auch die wissenschaftliche Frage beantwortet werden, ob sich die TiO_2 -Effizienz einer Lackschicht auch in einem Dekorlaminat realisieren lässt. Dazu wurden alle zuvor identifizierten und untersuchten Stellschrauben hinsichtlich der TiO_2 -Effizienz ungeachtet der Randbedingungen der Dekorlaminatherstellung ausgereizt. Es wurden ein TiO_2 -Pigment für Lackanwendungen mit einer nahezu optimalen mittleren Teilchengröße von $0,35\mu\text{m}$ zusammen mit der 50wt-% Boehmit A zur mechanischen Abstandshaltung in das Papier eingebaut. Die Blattbildung erfolgte unter Verwendung von 0,5% PA ohne zusätzliche Nassfestmitteldosierung bei der Blattbildung, zur Erzielung einer gleichmäßigen Füllstoffverteilung.

Zwar konnte das angestrebte Ziel auch unter Optimierung aller Einflussgrößen nicht vollständig erreicht werden, da die Verteilung der TiO_2 -Pigmente im Dekorlaminat durch die optisch inaktive Zellstoffmatrix immer inhomogener ist, als in einer Lackschicht, bei der das gesamte Schichtvolumen zur Verteilung zur Verfügung steht. Der finale Vergleich gegenüber der Ausgangssituation zu Beginn der Untersuchungen zeigt aber, dass insgesamt eine TiO_2 -Effizienzsteigerung von über 60% erzielt werden konnte.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass im Zuge der Untersuchungen die wesentlichen Einflussgrößen auf die Streueffizienz von TiO_2 -Pigmenten in Dekorpapieren identifiziert wurden. Durch die systematische Optimierung der Stellschrauben konnte eine maßgebliche Steigerung der Streueffizienz der TiO_2 -Pigmente im Dekorpapier erreicht werden. Aus Basis der grundlegenden Untersuchungen konnten Handlungsempfehlungen für die Dekorpapierherstellung im Labormaßstab abgeleitet werden. Zur großtechnischen Anwendung der Ergebnisse bleiben aber noch einige Fragestellung offen. Insbesondere die Wechselwirkungen der Pigmente, Füllstoffe und Flockungsmittel mit den weiteren Additiven der Papierproduktion unter den Prozessbedingungen an der Papiermaschine müssten durch weitere Untersuchungen überprüft werden.

7. Experimentalteil

7.1. Material und Chemikalien

Titandioxid	Dekorqualität versch. Hersteller
Aluminiumoxid-Monohydrat	Hochweiße Qualität, Korngröße 0,3µm, verschiedene Hersteller
Zellstoff	Laborzellstoff Technocell
Nassfestmittel	Polyamidoamin-Epichlorhydrin
Imprägnierharz	Melamin-Formaldehyd-Harz
Elektrostatischer Stabilisator	Polyphosphat
Elektrosterischer Stabilisator	Polyacrylat
Flockungsmittel	Versuchsprodukte Polyamine Versuchsprodukte Polyvinylamine
Phenolkernpapier	Technocell
Schwarz/ Weißbarriere	Technocell
Weißlack	Epoxidlack Hochweiß

7.2. Laborblattbildung und Laminatherstellung

7.2.1. Dispersionsherstellung

Zur Herstellung der TiO_2 - bzw. TiO_2 -Extender Dispersion wird die erforderliche Pigment- bzw. Füllstoffmenge zur Herstellung einer 40%igen Dispersion unter Scherung am Ultra Turrax in vollentsalztes Wasser dosiert. Bei Verwendung der Polyacrylat bzw. Polyphosphat-Stabilisatoren wird die entsprechende Stabilisatormenge auf die Dispersion dosiert. Anschließend wird die Dispersion am Ultra Turrax bei 10T U/min 5 min dispergiert.

7.2.2. Blattbildung, Aschegehalt und Retention

Als Laborzellstoff wurde Eukalyptus Kurzfaser mit einem Mahlgrad von 32° Schopper Riegler eingesetzt. Zur Blattbildung wurde der vorbearbeitete Laborzellstoff 30 min am Labordissolver aufgeschlagen und im Verteiler auf eine Stoffdichte von 0,625% verdünnt. Der pH-Wert der Zellsstoff suspension liegt bei 8. Die Blattbildung erfolgte, sofern nicht anders beschrieben, gemäß einer Standardrezeptur mit 300g Zellsstoff suspension (1,88g Zellstoff otro, entspricht 58g/m²). Auf die 300g Zellsstoff suspension werden unter moderater Scherung zur Einstellung verschiedener Aschegehalte variierenden Dosiermengen der 40%igen Pigment-Füllstoff-Suspension zugegeben.

Zugabemengen Dispersion für die einzelnen Versuchspunkte:

- a) Opazitätsverläufe Dekorpigment A, B und Lackpigment A (Kapitel 5.2)
0,8/ 1,2/ 1,6/ 1,8/ 2,2/ 2,6/ 3,0/ 3,4/ 3,8/ 4,2/ 4,6/ 5,4/ 5,8g
- b) Untersuchungen Extender/ -größe / -menge (Kapitel 5.3)
2/ 3/ 4/ 5g
- c) Untersuchungen zur Optimierung der TiO₂-Extender Verteilung (Kapitel 5.4)
2,4/ 3,6/ 4,8g

Der resultierende Aschegehalt der Laborblätter variiert auch durch die unterschiedliche Retention bedingt durch Variation der Papieradditive. Auf die Zellstoff-Füllstoff-Suspension wird, sofern nicht anders beschrieben, 0,5% Nassfestmittel PAAE bez. auf otro Zellstoff dosiert. Bei Variation des Flockungsmittels wird statt des Nassfestmittels die beschriebene Menge des jeweiligen Flockungsmittels dosiert. Nach 1 min Einwirkzeit unter moderater Scherung wird der pH-Wert der Papiersuspension auf pH 6,5 bis 7 mit 10%iger Schwefelsäure eingestellt. Anschließend erfolgt die Blattbildung im Rapid-Köthen Blattbildner.

Zur Bestimmung von Flächengewicht und Aschegehalt wurden die Papiere 24h im Normklima klimatisiert. Die im Papier enthaltene Pigment bzw. Füllstoffmenge wird durch Auswägung eines Papiermusters und Veraschung im Muffelofen bei 900°C mit anschließender Rückwägung der Papierasche bestimmt. Der Zellstoff der Papiere verglüht rückstandslos, das Titandioxidpigment zersetzt sich hingegen nicht und der Glühverlust des TiO₂-Pigmentes ist vernachlässigbar, sodass der Glührückstand als 100% Titandioxidpigment angenommen wurde. Bei Einbau eines Extenders muss zusätzlich der Glühverlust des Extender berücksichtigt werden. Für die Bestimmung des TiO₂-Gehaltes wird der Gesamtaschegehalt um den Extenderanteil anhand des Einsatzverhältnisses von TiO₂ zu Extender korrigiert. Die Ein- und Auswaage bei der Veraschung sowie das Flächengewicht werden mittels einer Analysewaage mit einer Genauigkeit von $\pm 1\text{mg}$ bestimmt. Diese Ungenauigkeit ist bei den gewählten Darstellungen und Skalierungen der Messreihen vernachlässigbar.

Die Berechnung der Retention erfolge anhand des Aschegehaltes und der Menge der eingetragenen Pigment-Füllstoff-Suspension. Beide Parameter werden ebenfalls mit einer Analysewaage mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0001\text{g}$ bestimmt, sodass der resultierende Fehler so gering ist, dass er vernachlässigt werden kann.

7.2.3. Imprägnierung und Laminatherstellung

Die Papiere wurden mit einer 50%igen Melamin-Formaldehydharz-Lösung imprägniert und getrocknet. Die imprägnierten Filme werden auf eine Unterlage aus mehreren Schichten Phenol-Kernpapier über Schwarz –und Weißbarriere zu einem Hochdruck-Laminat verpresst. Die Verpressung erfolgt bei 160°C und 900N/cm².

7.3. Papier- und Laminatprüfungen

7.3.1. Lichtechtheit und Farbstabilität

Zur Bewertung von Farbstabilität und Lichtechtheit gegenüber dauerhafter Sonneneinstrahlung wird das entsprechende Papier wie oben beschrieben ohne Weiß-/ Schwarzbarriere zum Laminat verarbeitet und der Farbort des Musters bestimmt. Dann erfolgt für 200h eine Bestrahlung im ALPHA Xenontester von Atlas. Nach Ende der Bestrahlung wird erneut der Farbort des Musters bestimmt. Aus der Differenz der Lab-Werte ergibt sich die Vergrauung ΔL und die Vergilbung Δa , sowie die Gesamt-Farbänderung $\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$.

7.3.2. Mechanische Stabilität

Zur Bestimmung der Nass- und Trockenbruchlast werden 15mm bereite Papiermuster in einer Zugprüfmaschine einer konstanten Belastungsgeschwindigkeit ausgesetzt. Für die Ermittlung der Nassbruchlast werden die Muster zuvor bei 105°C 5 min getempert, um eine vollständige Aushärtung des Nassfestmittels zu garantieren. Die Papierstreifen werden für 5 sec in Wasser getränkt und mit einem definierten Löschpapier abgelöscht und dann geprüft. Jede Messung wird dreifach wiederholt und der jeweilige Mittelwert bestimmt.

7.3.3. Heiß-pH-Extrakt

Zur Ermittlung des Heiß-pH-Extraktes wird eine definierte Papiermenge zerkleinert und in dest. Wasser 5min gekocht. Die nach dem Abkühlen werden die Papierreste abfiltriert und der pH-Wert des Filtrates bestimmt. Jede Messung wurde dreifach wiederholt und der jeweilige Mittelwert bestimmt.

7.3.4. Luftdurchlässigkeit, Harzaufnahme und Penetrationszeit

Die Messung der Luftdurchlässigkeit nach Gurley gibt die Zeit in s an, die 100cm³ Luft zum Passieren des Papiers über einen definierten Querschnitt benötigt. Zur Bestimmung der Penetrationszeit wird das Papiermuster auf die Imprägnierharz-Lösung aufgelegt und die Zeit bestimmt, die das Harz zum Durchschlagen braucht.

Zur Messung der Harzaufnahme wird ein Papiermuster eine definierte Zeit in eine 50%ige MF-Harzlösung getaucht, mit definierten Löschblättern abgelöscht und die aufgenommene Harzmasse im Verhältnis zur Papiermasse bestimmt.

7.3.5. Benotung der Formation

Die Formation eines Dekorlaminates bewertet die Gleichmäßigkeit eines Farbeindrucks und der Deckkraft. Ungleichmäßigkeiten in Farbeindruck und Deckkraft entstehen durch eine makroskopisch sehr ungleichmäßige Gesamtverteilung der Weißpigmente über das Faservlies. Dies tritt besonders

dann auf, wenn es während der Blattbildung zu einer starken Flockung kommt. Im Dekorlaminat ist dies als sogenannte Wolkigkeit erkennbar, es existieren Bereiche mit sehr hoher und sehr niedriger Deckkraft. Zur Bewertung der Formation wird das Dekorpapier über eine Schwarzbarriere verpresst. Anhand des dunklen Untergrundes sind lokale Ungleichmäßigkeiten in der Deckkraft sehr gut erkennbar. Die Benotung der Formation anhand der Dekorlamine erfolgt durch eine visuelle Bewertung durch einen entsprechend geschulten Betrachter nach den in Tabelle 23 aufgeführten Kriterien. Für alle vier Benotungsstufen liegen entsprechende Vergleichsmuster vor.

Tabelle 23: Kriterien der Formationsbewertung

Formationsnote	Bewertung	Kriterien
A	Sehr gut	Sehr gleichmäßiger Farbeindruck, Keine Wolkigkeit erkennbar
B	gut	Gleichmäßiger Farbeindruck, minimale Wolkigkeit erkennbar
C	schlecht	Ungleichmäßiger Farbeindruck, deutliche Wolkigkeit erkennbar
D	Sehr schlecht	Sehr ungleichmäßiger Farbeindruck, sehr starke Wolkigkeit erkennbar

7.4. Instrumentelle Methoden

7.4.1. Opazitätsmessung und Bestimmung der TiO_2 -Effizienz

Die Opazitäts- und Farbmessung wird am Spektrometer SF 600 von Datacolor bestimmt. Zur Ermittlung der Opazität wird die Reflexion der Muster als HP-Laminat über schwarz-Barriere gemessen. Als Standard R_∞ wird die Reflexion des jeweiligen Musters über Weiß-Barriere bestimmt. Zur Überprüfung der Farbneutralität werden die Lab-Werte ebenfalls über schwarz und über weiß ermittelt. Jede Messung wurde dreifach wiederholt und der jeweilige Mittelwert bestimmt.

Die TiO_2 -Effizienzsteigerung ergibt sich aus der Interpolation der jeweiligen Opazitätsverläufe, hier kann der entsprechende TiO_2 -Bedarf auf $\pm 0,25 \text{ g/m}^2$ abgelesen werden. Für die TiO_2 -Effizienzsteigerung (s. Glg. 19) ergibt sich so ein Fehler von $\pm 1,25\%$.

7.4.2. Partikelgrößen

Die Messung der Partikelgrößen erfolgte mittels des Mastersizer 2000 von Malvern unter Anwendung der Modellierung nach Mie. Jede Messung wurde dreifach wiederholt und der arithmetische Mittelwert bestimmt.

7.4.3. Agglomerationsverhalten

Zur Bestimmung des Agglomerationsverhaltens der TiO_2 –bzw. Extender-Dispersion gegenüber der Dosierung verschiedener Additive wird die Dispersion mit VE-Wasser auf 0,6% Feststoffgehalt verdünnt. Dies entspricht der Konzentration in der Pigment-Zellstoffsuspension während der Blattbildung. Unter Scherung am Flügelrührer werden verschiedene Dosiermengen des entsprechenden Additives dosiert und nach 1 min Einwirkzeit unter moderater Scherung die Teilchengröße des TiO_2 bestimmt. Zur Auswertung wird die Teilchengröße $D(50)$ der TiO_2 -Agglomerate als Funktion der Dosiermenge des Additivs aufgezeichnet.

7.4.4. Zetapotential

Die Messung des Zetapotentials erfolgte am Zetasizer nano von Malvern Instruments.

Die Zetapotential-Messungen sollten für Titandioxid und Aluminiumoxid-Monohydrat vergleichend sein und wurden daher bei gleichen Feststoffkonzentrationen durchgeführt. Da die Messung am Zetasizer eine gewisse Transmission der Probe erfordert muss die Dispersion des stark streuenden TiO_2 hoch verdünnt werden. Das in wässriger Lösung gering streuende Aluminiumoxid-Monohydrat hingegen liefert bei zu hohen Verdünnungen eine zu geringe Count-Rate, um einen aussagekräftigen Messwert zu generieren. Daher wurde eine Verdünnungsreihe durchgeführt, um die maximal mögliche Messkonzentration zu finden, bei der mit beiden Rohstoffen eine Messung möglich ist. Als geeignete Messkonzentration wurde 0,02% Feststoffgehalt ermittelt. Jede Messung wurde dreifach wiederholt und der arithmetische Mittelwert bestimmt.

7.4.5. Polyelektrolyttitration

Zur Charakterisierung der kationischen Ladungsdichte der Flockungsmittel wurde der Bedarf an anionischem Titrator zur Ladungsneutralisation bestimmt. Die Messung wurde mit dem PCD 03 der Firma Müttek durchgeführt. Gemäß der Messvorschrift wird eine definierte Menge Additiv mit destilliertem Wasser auf 10ml verdünnt und mit 0,001molarer PES-Na-Lösung bis zur Ladungsneutralisation titriert. Jede Messung wurde dreifach wiederholt und der arithmetische Mittelwert bestimmt.

7.4.6. Rasterelektronenmikroskopie

Die elektromakroskopischen Aufnahmen der Primärpartikel und Papierquerschnitte wurden mit dem Raster-Elektronenmikroskop Hitachi SU3500 durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung und Vergrößerung der einzelnen Messungen sind den jeweiligen Aufnahmen zu entnehmen.

Die Aufnahmen der Papierquerschnitte erfolgten ohne Besputterung der Probe. Durch die unterschiedlichen Anregungsenergien von Titan und Aluminium streuen die beiden Elemente den Elektronenstrahl unterschiedlich stark. So erscheinen TiO_2 und AlO(OH) in unterschiedlichen

Graustufen, was eine optische Differenzierung beider Materialien ermöglicht. TiO_2 erscheint deutlich heller als $\text{AlO}(\text{OH})$. So lässt sich auch die Verteilung beider Komponenten qualitativ beurteilen.

7.4.7. Herstellung von Füllstoffstrichen zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung

Zur Beurteilung der Vereinzelung der TiO_2 -Pigmente in Abhängigkeit der Extendermenge wurden Pigmentstriche mit entsprechender Zusammensetzung hergestellt und mittels des oben genannten Rasterelektronenmikroskops analysiert. Dazu wurde eine Dispersion mit 40% Gesamtfeststoff und dem entsprechenden TiO_2 -Extenderverhältnis hergestellt (s. 7.2.1.). Anschließend wird eine Probe dieser Dispersion auf einen REM-Probenhalter aufgetragen und bei Raumtemperatur eingetrocknet.

7.4.8. Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Bestimmung des Einbauverhältnisses von Titandioxidpigment und Extender erfolgt anhand einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) der Papierasche. Dazu wird das entsprechende Dekorpapiermuster verascht und mittels der RFA die quantitative elementare Zusammensetzung der Papierasche bestimmt. Anhand der elementaren Zusammensetzung lässt sich das Verhältnis von Titandioxid und Extender bestimmen. Die Analysen erfolgten mit dem Gerät Spectro X-LAB 2000 mit der Software X-LabPro.

8. Anhang

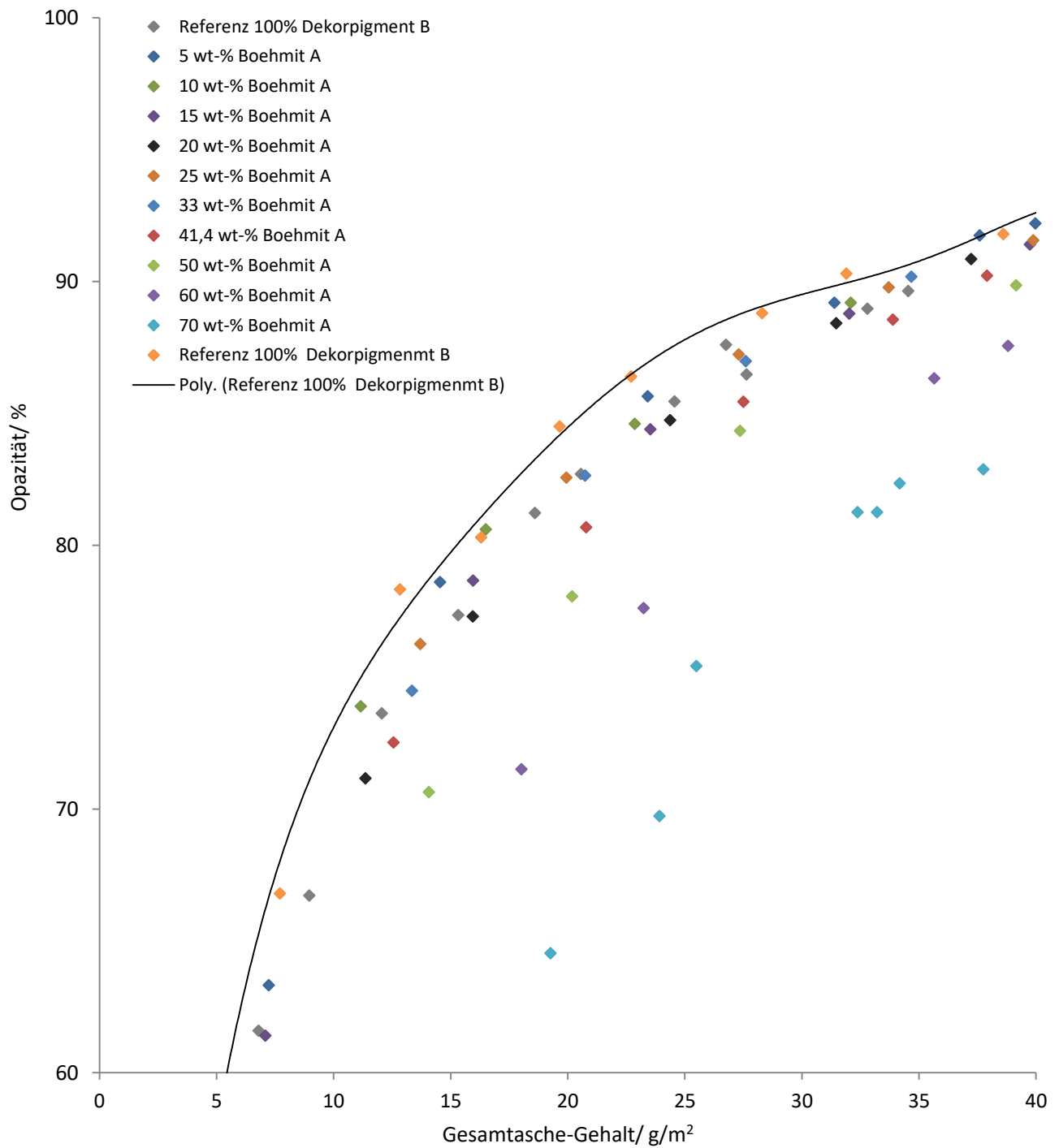
8.1. Messsystemanalyse Opazitätsmessung

	Opazität/ %	
	Muster A	Muster B
Messung an Exakt gleicher Stelle	93,47	83,4
	93,47	83,39
	93,47	83,4
	93,47	83,37
	93,48	83,45
	93,47	83,41
Standardabweichung	0,00	0,02
Mittelwert	93,47	83,40
Gleiche Referenzpunkte,	93,29	82,52
Unterschiedliche Messpunkte	93,36	82,48
	93,69	82,91
	93,66	82,56
	93,97	83,65
	95,08	83,09
Standardabweichung	0,46	0,35
Mittelwert	93,84	82,87
Unterschiedliche Referenzpunkte;	95,23	82,72
Unterschiedliche Messpunkte	93,65	82,65
	94,41	83,35
	93,48	83,34
Standardabweichung	0,63	0,33
Mittelwert	94,19	83,02

8.2. Messsystemanalyse L-Wert-Messung

L-Wert über Schwarzbarriere		
Muster 1	Muster 2	Muster 2
90,91	90,58	90,78
90,55	90,31	91,07
91,08	90,22	90,86
90,73	90,71	91,11
91,35	90,79	91,06
91,06	90,48	90,91
91,42	90,15	90,77
90,89	90,35	90,75
Standardabweichung		
0,22875	0,19125	0,1246875

8.3. Einfluss der Extendermenge auf die Opazität



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anwendungsbeispiele für Oberflächenveredelung durch Dekorpapiere ¹	1
Abbildung 2: Reaktionsschema der Herstellung eines Polyamidoamin-Epichlorhydrin-Nassfestmittels ²	2
Abbildung 3: Reaktionsschema der Vernetzung eines PAAE-Nassfestmittels. Selbstvernetzung innerhalb der Polymerkette oder Verknüpfung mit den Oberflächengruppen der Zellulosefaser ²	3
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus von LPL- und HPL Dekorlaminatschichten ⁷	3
Abbildung 5: Reaktionsschema der Bildung und Vernetzung von Melamin- und Harnstoff-Formaldehydharz	4
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von TiO_2 , die Ti^{4+} Ionen (grau) sind jeweils von sechs O^{2-} Ionen (rot) umgeben ⁸	9
Abbildung 7: Reaktionsschema der Entstehung von Hydroxygruppen auf der Oberfläche von TiO_2 -Partikeln durch Wassermoleküle aus der Luftfeuchtigkeit ⁹	10
Abbildung 8: Beispiel zur Vergrauung eines Dekorlaminates. Rechts: Ungenügende Vergrauungsstabilität (deutlicher Farbunterschied zwischen bestrahlter und nicht bestrahlter Fläche), links: Ausreichende Vergrauungs-Stabilität (geringer Farbunterschied zwischen bestrahlter und nicht bestrahlter Fläche)	12
Abbildung 9: Schematische Darstellung zum Brechungsgesetz nach Snellius zur Illustration des Einfallswinkels α und des Brechungswinkels β an der Grenzfläche zwischen Medium 1 mit dem Brechungsindex n_1 und Medium 2 mit dem Brechungsindex n_2	14
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Überlagerung der gestreuten Wellenfronten an Partikeln mit einem Durchmesser $d \ll \text{Lichtwellenlänge } \lambda$ (oben) und Durchmesser $d \geq \text{Lichtwellenlänge } \lambda$ (unten)	16
Abbildung 11: Schematische Darstellung der Streulichtverteilung (grau) an einen Partikel (weiß). Rayleighstreuung (links) und Mie-Streuung (rechts)	16
Abbildung 12: Modellierung des relativen Streukoeffizienten für ein sphärisches TiO_2 -Pigment in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers bei einer definierten Wellenlänge von 560nm ¹⁹	17
Abbildung 13: Relative Streuung von Lichtwellen unterschiedlicher Wellenlänge für Titandioxidpigmente der Rutil-Modifikation in Abhängigkeit des Teilchendurchmessers ⁸	18
Abbildung 14: Beugung und Brechung an einem Pigmentteilchen	19
Abbildung 15: Modellierung des Verhältnisses Q_{Streu} von geometrischem Querschnittsfläche C_{Geo} und Streuwirkungsquerschnitt C_{Streu} für ein sphärisches TiO_2 -Partikel ¹⁹	20
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Mehrfachstreuung innerhalb einer pigmentierten Schicht	21
Abbildung 17: Schematische Darstellung zur Überlappung der Streuquerschnitte (hellgrau) bei Annäherung der TiO_2 -Pigmente (Weiß) durch Erhöhung der Pigmentvolumenkonzentration	23
Abbildung 18: Relativer Streukoeffizient vereinfacht betrachtet für zwei benachbarte Teilchen als Funktion der Pigmentvolumenkonzentration für eine gegebene Schichtdicke unter Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Pigmente ¹⁷	23
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Agglomeration im Vergleich zum Crowding der TiO_2 -Pigmente (weiß) und der entsprechende Überlapp der Streuquerschnitte (grau)	24
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Verlaufes des Deckvermögens einer pigmentierten Schicht gegebener Dicke mit steigender PVK ^{10, 17}	25
Abbildung 21: Schematische Darstellung zum Überlapp der Streuquerschnitte (grau) benachbarter TiO_2 -Pigmente (weiß) in einer pigmentierten Schicht definierter Dicke bei Anstieg des Pigmentgehaltes	26
Abbildung 22: Schematische Darstellung der Kontaktfläche zwischen Titandioxidpigment und Zellstofffaser	29
Abbildung 23: Teilchengrößenverteilungen verschiedener TiO_2 -Typen für die Lackherstellung. Die Teilchengröße wurde mittels des Mastersizers 2000 von Malvern anhand 40%iger Dispersionen in vollentsalztem Wasser bestimmt.	30
Abbildung 24: Schematische Darstellung der hinsichtlich der TiO_2 -Verteilung kritischen Schritte bei der Lackherstellung	31
Abbildung 25: Schematische Darstellung der hinsichtlich der TiO_2 -Verteilung kritischen Schritte bei der Dekorpapierherstellung	33
Abbildung 26: Schematische Darstellung der mechanischen Abstandshaltung der TiO_2 -Partikel (weiß) durch einen Extender (grau) mit unterschiedlichen Partikelgrößen im Vergleich zum TiO_2 -Pigment	35
Abbildung 27: Schematische Darstellung der möglichen Vereinzelung eines Titandioxid-Pigmentes in Anhängigkeit des Volumenverhältnisses von Titandioxid (weiß) und Extender (grau)	35
Abbildung 28: Schematische Darstellung Lab-Farbraum ⁴²	37
Abbildung 29: Schematische Darstellung der elektrischen Doppelschicht auf einer anionischen Pigmentoberfläche und dem Potentialverlauf (schwarze Kurve) über die Schicht ⁴⁸	39
Abbildung 30: Schematische Darstellung der Flockung von anionischen Füllstoffen (grau) durch kationische Flockungsadditive (blau). Vergleich von Brückenbildung, Mosaikflockung und Stabilisierung	43

Abbildung 31: Teilchengrößenverteilung eines TiO ₂ -Typs für die Herstellung von Dekorpapier (Dekorpigment A) im Vergleich zu einem TiO ₂ -Typen für Lackanwendungen (Lackpigment A)	44
Abbildung 32: REM-Aufnahmen von Dekorpigment A (1) und Lackpigment A (2) zur Beurteilung der Primärteilchengröße	45
Abbildung 33: Mikroskopische Aufnahme von Dekorpapierlaminates im Querschnitt zur Abschätzung der Dicke der pigmentierten Schicht im Endprodukt	46
Abbildung 34: Opazität von HPL-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes des Dekorpapieres	48
Abbildung 35: REM-Aufnahmen vom Querschnitt verschiedener Dekorpapiermuster mit ansteigendem Aschegehalt (Aschegehalte: (1) 6,8g/m ² , (2) 15,3g/m ² , (3) 24,6g/m ² und (4) 40,3g/m ²)	49
Abbildung 36: REM-Aufnahme einer Lackschicht (1) und eines Dekorpapieres (2) im Querschnitt	50
Abbildung 37: REM-Aufnahmen und Ti-Mapping der Querschnitte eines Dekorpapiers und eines imprägnierten Dekorfilmes zur Veranschaulichung der TiO ₂ -Verteilung über die Schicht	51
Abbildung 38: Opazitätsverlauf einer Lackschicht in Abhängigkeit des Aschegehaltes im Vergleich zum Dekorlaminat. Zur Erklärung der Fehlerbalken siehe Exkurs: Fehlerbetrachtung (s. S. 57)	53
Abbildung 39: Versuchsreihe zur Vermahlung von Dekor Pigment A. Mittlere Teilchengröße D(50) in Abhängigkeit der Vergrauung der Pigmente nach Einbau ins Dekorlaminat. Der Fehler von Delta L wird auf Basis einer Messwertanalyse (siehe Anhang, Kap. 8.1.2) auf ±0,1 eingeschätzt. Die Fehlergrenzen der mittleren Teilchengröße beziehen sich auf die für das Gerät vorgegebene Messgenauigkeit von ±15 nm. Die Standardabweichung der einzelnen Messreihen war in allen Fällen deutlich geringer.	56
Abbildung 40: Teilchengrößenverteilung von Dekorpigment A und B zum im Vergleich zum Lackpigment A	57
Abbildung 41: Schematische Darstellung der Ausgangsverteilung von Dekorpigment A, B und Lackpigment und die daraus resultierende Überlappung der Streuquerschnitte (grau)	57
Abbildung 42: Opazität von Dekorlaminaten in Abhängigkeit des TiO ₂ -Gehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A, Dekorpigment B und Lackpigment A.	58
Abbildung 43: Schematische Darstellung der Abstandshaltung der TiO ₂ -Pigmente (weiß) durch einen Extender (grau) im Fasergefüge (hellgrau) des Dekorpapieres	59
Abbildung 44: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit der Aschegehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A und verschiedenen Calciumcarbonat-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Standard-Blattbildung ohne Extender.	63
Abbildung 45: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Titandioxid-Gehaltes der Dekorpapiere. Dekorpigment A und verschiedenen Calciumcarbonat-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Referenz 100% Dekorpigment A ohne Extender.	64
Abbildung 46: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Dekorpigment A mit verschiedenen Aluminiumsilikat-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Referenz 100% Dekorpigment A ohne Extender.	66
Abbildung 47: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Titandioxid-Gehaltes der Dekorpapiere. Dekorpigment A mit verschiedenen Aluminiumsilikat-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Referenz 100% Dekorpigment A ohne Extender.	66
Abbildung 48: REM (links) und EDX –Untersuchungen (rechts) eines Dekorpapiermusters mit Dekorpigment A und 33,9% Aluminiumsilikat C. Die EDX-Messung bildet den in der REM-Aufnahme blau markierten Bereich ab. In der EDX-Messung ist Ti rot und Si grün dargestellt.	67
Abbildung 49: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A und verschiedenen Boehmit-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Standard-Blattbildung ohne Extender.	69
Abbildung 50: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Titandioxid-Gehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A und verschiedenen Boehmit-Qualitäten als Extender im Vergleich zur Standard-Blattbildung ohne Extender.	70
Abbildung 51: REM-Aufnahmen der beiden Boehmit-Typen A (rechts) und B (links)	71
Abbildung 52: Schematische Darstellung der Unterschiedlichen Verteilungsgüte durch Blattbildung mit einem groben und einem feinen Extender	72
Abbildung 53: REM-Aufnahmen von Abmischungen des Dekorpigmentes B mit einem Extender mit sehr großer Partikelgröße (links) und sehr kleiner Partikelgröße (rechts) zur Veranschaulichung der Durchmischungsgüte von TiO ₂ und Extender in Abh. der Extendergröße und der entsprechenden Abstandshaltung der TiO ₂ -Pgmente.	73
Abbildung 54: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Titandioxid-Gehaltes der Dekorpapiere. Standardblattbildung mit Dekorpigment A und B in Kombination 41 wt-% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Standardblattbildung der jeweiligen Pigmente ohne Extender.	74

Abbildung 55: Schematische Darstellung der resultierenden Verteilungsgüte bei Einsatz eines Extenders mit TiO ₂ -Pigmenten mit unterschiedlichem Deagglomerationsgrad	74
Abbildung 56: Schematische Darstellung der resultierenden Verteilungsgüte bei Einsatz eines monodispersen TiO ₂ -Pigmentes (weiß) mit einem Extenders (grau) der gleichen Teilchengröße und -Form	75
Abbildung 57: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des TiO ₂ -Gehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B in Kombination mit 5%, 10% und 15% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100% Dekorpigment B ohne Extender.	76
Abbildung 58: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des TiO ₂ -Gehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B in Kombination mit 25%, 33% und 41,4% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100% Dekorpigment B ohne Extender.	76
Abbildung 59: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des TiO ₂ -Gehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B in Kombination mit 50%, 60% und 70% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100% Dekorpigment B ohne Extender.	77
Abbildung 60: Steigerung der TiO ₂ -Effizienz einer Dekorlaminatschicht in Abhängigkeit des durch den Extender eingebrachten Fremdvolumens. Fehlererklärung zur TiO ₂ -Effizienzsteigerung s. Kap 7.4.1.	79
Abbildung 61: REM-Aufnahmen ausgewählter Blattbildnurmuster mit Dekorpigment B und 33 wt.-% Boehmit A zur Beurteilung der TiO ₂ -Extender-Verteilung in den Füllstoffansammlungen	81
Abbildung 62: REM-Aufnahmen ausgewählter Blattbildnurmuster mit Dekorpigment B und 50 wt.-% Boehmit A zur Beurteilung der TiO ₂ -Extender-Verteilung in den Füllstoffansammlungen	81
Abbildung 63: REM-Aufnahmen ausgewählter Blattbildnurmuster mit Dekorpigment B und 70 wt.-% Boehmit A zur Beurteilung der TiO ₂ -Extender-Verteilung in den Füllstoffansammlungen	81
Abbildung 64: REM-Aufnahmen von Pigmentstrichen mit Dekorpigment B und 33wt.-%(1 und 2), 50wt.-% (3 und 4) und 70wt.-% (5 und 6) Boehmit A zur Veranschaulichung der Vereinzelung der TiO ₂ -Pigmente in Abhängigkeit der Extendermenge	83
Abbildung 65: REM-Aufnahmen von Pigmentstrichen mit Lackpigment A und 33wt.-% (1) bzw. 50 wt.-% (2) Boehmit A zur Veranschaulichung der Vereinzelung der TiO ₂ -Pigmente in Abhängigkeit der Extendermenge	84
Abbildung 66: REM-Aufnahmen des Pigmentstriches mit Lackpigment A und 50% Boehmit A im Vergleich zu dem Querschnitt einer Lackschicht	85
Abbildung 67: Vergleich der Opazität von Dekor-Laminaten und einer Lackschicht in Abhängigkeit des TiO ₂ -Gehaltes. Blattbildung mit Dekorpigment B in Kombination mit 50% und 70% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100% Dekorpigment B ohne Extender.	86
Abbildung 68: Vergleich der Opazität von Dekor-Laminaten und einer Lackschicht in Abhängigkeit des TiO ₂ -Gehaltes. Blattbildung mit Lackpigment A bzw. Dekorpigment B in Kombination mit 50% Boehmit A als Extender im Vergleich zur Referenz mit 100% Dekorpigment B ohne Extender.	87
Abbildung 69: REM-Aufnahme einer Lackschicht (1) und eines Dekorpapieres (2) im Querschnitt	89
Abbildung 70: Schematische Darstellung der Schritte zur Optimierung der TiO ₂ -Extender-Verteilung (weiß/ grau) innerhalb der Füllstoffansammlungen und über das Papiergefüge (Zellstofffasern hellgrau dargestellt).	90
Abbildung 71: Vergleich des Zetapotentials von Boehmit A (hellgrau) und Dekorpigment B (dunkelgrau) in Abhängigkeit des pH-Wertes. Für jeden Messpunkt erfolgte eine dreifach Bestimmung des Zetapotentials. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der Einzelwerte.	92
Abbildung 72: Mittlere Teilchengröße D(50) einer Dispersion von Dekorpigment B bzw. Boehmit A bei Dosierung variierender Mengen des Nassfestmittels PAAE.	94
Abbildung 73: Dissoziation des Natrium-Polyphosphat-Stabilisators in wässriger Lösung	95
Abbildung 74: Dissoziation des Natrium-Polyacrylat-Stabilisators in wässriger Lösung	95
Abbildung 75: Vergleich des Zetapotentials von Boehmit A und Dekorpigment B bei Dosierung von jeweils 1,2% des Stabilisators Polyphosphat (rechts) und Polyacrylat (links) in Abhängigkeit des pH-Wertes in Anwesenheit hoher Elektrolytmengen.. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung der Einzelwerte.	96
Abbildung 76: Mittlere Teilchengröße D(50) einer Dispersion von Dekorpigment B bzw. Boehmit A mit 1,2% Polyacrylat bei Dosierung variierender Mengen des Nassfestmittels PAAE im Vergleich zur Referenz ohne Polyacrylat.	97
Abbildung 77: Mittlere Teilchengröße D(50) einer Dispersion von Dekorpigment B bzw. Boehmit A mit 1,2% Polyphosphat bei Dosierung variierender Mengen des Nassfestmittels PAAE im Vergleich zur Referenz ohne Polyphosphat.	98
Abbildung 78: Opazität von Dekorlaminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt.-%-Boehmit A unter Verwendung von 1,2% Polyphosphat bzw. Polyacrylat und 0,5% PAAE während der Blattbildung im Vergleich zur Referenz ohne Stabilisierung.	99
Abbildung 79: Herstellung des Polyvinylamins und des quarternären Polyamins	102
Abbildung 80: Herstellung von Polyvinylamin über die Hydrolyse von Polyvinylformamid	102

Abbildung 81: Mittlere Teilchengröße D(50) der Titandioxid-Dispersion (1) und der Boehmit-Dispersion (2) in Abhängigkeit der Dosiermenge von PA 1, PA 2 und PA 3	103
Abbildung 82: Mittlere Teilchengröße D(50) der Titandioxid-Dispersion (1) und der Boehmit-Dispersion (2) in Abhängigkeit der Dosiermenge von PVAm 1, PVAm 2 und PVAm 3	105
Abbildung 83: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von 0,5% PA 1, PA 2 und PA 3 und der Referenz mit 0,5% PAAE.	106
Abbildung 84: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von 0,5% PVAm 1, PVAm 2 und PVAm 3 und der Referenz mit 0,5% PAAE.	107
Abbildung 85: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Dosiermengen PA 1 und der Referenz mit 0,5% PAAE.	108
Abbildung 86: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Dosiermengen PA 3 und der Referenz mit 0,5% PAAE.	109
Abbildung 87: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Dosiermengen PVAm 1 und der Referenz mit 0,5% PAAE.	109
Abbildung 88: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Dosiermengen PVAm 3 und der Referenz mit 0,5% PAAE.	110
Abbildung 89: Retention bei der Blattbildung in Abhängigkeit der verschiedenen Flockungsmittel und ihrer Dosiermengen. Fehler Retentionsbestimmung vernachlässigbar, siehe 7.2.2.	111
Abbildung 90: Aschebedarf bei der Blattbildung zur Erzielung einer Opazität von 85% in Abhängigkeit der verschiedenen Flockungsmittel und ihrer Dosiermengen. Aschebedarf $\pm 0,25\text{g/m}^2$ genau aus Opazitätsverläufen ablesbar, dadurch ergibt sich für die Effizienzsteigerung ein Fehler von $\pm 1,25\%$ -Punkten.	112
Abbildung 91: Schematische Darstellung des Blattbildungsprozesses unter Bildung kleiner und großer Füllstoff-Flocken und der resultierenden Verteilung im Blattgefüge (TiO ₂ : Weiße Partikel, Extender: graue Partikel).	113
Abbildung 92: REM-Aufnahmen eines Dekorpapierquerschnittes zur Beurteilung der Füllstoffverteilung im Blattgefüge. (1) und (2): Blattbildung unter Bildung kleiner Füllstoff-Flocken (Versuchsreihe mit 0,5% PA 1), (3) und (4): Blattbildung unter Bildung großer Füllstoff-Flocken (Versuchsreihe mit 0,5% PAAE)	114
Abbildung 93: REM-Aufnahmen eines Dekorpapierquerschnittes zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung innerhalb der Füllstoff-Flocken bei Blattbildung mit 0,5% PA 1. Füllstoffzusammensetzung 33wt-% Boehmit A und 67wt-% Dekorpigment B.	115
Abbildung 94: REM-Aufnahmen eines Dekorpapierquerschnittes zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung innerhalb der Füllstoff-Flocken bei Blattbildung mit 0,5% PAAE. Füllstoffzusammensetzung 33wt-% Boehmit A und 67wt-% Dekorpigment B.	116
Abbildung 95: Teilchengrößenmessung der Titandioxid-Dispersion. Dosierung von 0,1% bzw. 0,3% PA 1 auf die Dispersion mit anschließender Dosierung ansteigender Mengen PAAE	118
Abbildung 96: Teilchengrößenmessung der Titandioxid-Dispersion. Dosierung von 0,1% bzw. 0,3% PAAE auf die Dispersion mit anschließender Dosierung ansteigender Mengen PA 1	119
Abbildung 97: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B und 33 wt%-Boehmit A und Dosierung von variierenden Mengen PA 1 in Kombination mit 0,5% PAAE und ohne PAAE. Als Referenz dient die Blattbildung mit 0,5% PAAE ohne PA 1 (Referenz).	120
Abbildung 98: REM-Aufnahme des Papierquerschnittes ausgewählter Blattbildnermuster zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung im Blattgefüge. 0,1% (1) und 0,3% (2) PA 1 ohne PAAE im Vergleich zu 0,1% (3) und 0,3% (4) PA 1 mit 0,5% PAAE	121
Abbildung 99: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung unter Dosierung von 0,1%, 0,3%, 0,5% und 0,8% PA 1 in Kombination mit 0,5% PAAE im Vergleich zur entsprechenden Blattbildung ohne PAAE und zur Standardblattbildung mit 0,5% PAAE ohne PA 1 (Referenz).	122
Abbildung 100: REM-Aufnahme des Papierquerschnittes ausgewählter Blattbildnermuster zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung im Blattgefüge. Dosierung von 0,5% (1) und 0,75% (2) PA 1 in Kombination mit 0,5% PAAE im Vergleich zur jeweiligen Blattbildung mit 0,5% (3) und 0,75% (4) PA 1 ohne PAAE.	123
Abbildung 101: Mittlere Teilchengröße D(50) einer Dispersion von Dekorpigment B bzw. Boehmit A mit 1,2% Polyacrylat- bzw. 1,2% Polyphosphat- Stabilisator bei Dosierung variierender Mengen des Flockungsmittels PA 1.	125

Abbildung 102: Teilchengrößenverteilung der TiO ₂ -Extender Dispersion mit 1,2% Polyacrylat-Stabilisator nach Dosierung von 1,5% PA 1 mit Anwendung unterschiedlicher Scherzeiten.	126
Abbildung 103: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des Aschegehaltes der Dekorpapiere. Stabilisierung der Titandioxid-Extender-Dispersion mit 1,2% Polyacrylat. Vorflockung der Dispersion durch 1,5% PA 1 und Einstellung der Agglomeratgröße mittels unterschiedlicher Scherzeiten vor der Blattbildung im Vergleich zur Referenz mit Standardblattbildung.	127
Abbildung 104: REM-Aufnahmen eines Dekorpapierquerschnittes zur Beurteilung der Titandioxid-Extender-Verteilung in der Füllstoff-Agglomerate. Stabilisierung der Titandioxid-Extender-Dispersion mit 1,2% Polyacrylat. Vorflockung der Dispersion durch 1,5% PA 1 und Einstellung der Agglomeratgröße mittels unterschiedlicher Scherzeiten vor der Blattbildung.	128
Abbildung 105: Opazität von Dekor-Laminaten in Abhängigkeit des TiO ₂ -Gehaltes der Dekorpapiere. Blattbildung mit Dekorpigment B bzw. Lackpigment A in Kombination mit 50% Boehmit A mit 0,5% PAAE bzw. PA 1. im Vergleich zum Opazitätsverlauf einer Lackschicht.	135

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Brechungsindizes der kommerziell erhältlichen Füllstoffe und Pigmente bei einer Wellenlänge von 550 nm ^{31, 32}	28
Tabelle 2: Brechungsindizes der einzelnen Bestandteile der Dekorschicht	29
Tabelle 3: Brechungsindexunterschiede der Grenzflächen im Dekorlaminat	29
Tabelle 4: Brechungsindizes typischer Lackbindemittel (Quellen)	30
Tabelle 5: Mittlere Teilchengröße verschiedener Titandioxidpigment-Typen, bestimmt mittels Malvern Mastersizer 2000	45
Tabelle 6: Abschätzung der PVK des TiO ₂ in der Lackschicht anhand des Aschegehaltes und der Schichtdicke	46
Tabelle 7: Abschätzung des zur Verteilung der TiO ₂ -Pigmente zur Verfügung stehenden Volumens in einer Dekorlaminatschicht	47
Tabelle 8: Vergleich der erforderlichen TiO ₂ -Menge zur Erzielung einer definierten Zielopazität	53
Tabelle 9: Mittlere Teilchengrößenverteilung der geprüften Dekorpigmente im Vergleich zum Lackpigment	56
Tabelle 10: Übersicht kommerziell verfügbarer Extendermaterialien und ihrer Teilchengröße und Form sowie der Kompatibilität mit der Dekorpapierherstellung	61
Tabelle 11: Dichte und Glührückstand (900°C) der geprüften Extendertypen ³¹	62
Tabelle 12: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihen mit Calciumcarbonat-Extendern A, B und D	64
Tabelle 13: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihen mit Aluminiumsilikat-Extendern A, B und C	68
Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihen mit dem Extendern Boehmit A und B	69
Tabelle 15: Vergleich der erzielten Effizienzsteigerung der geprüften Extendertypen	70
Tabelle 16: Umrechnung der Einsatzverhältnisse von Boehmit A von wt-% % TiO ₂ an Füllstoffvolumen	78
Tabelle 17: Charakterisierung der Polyamine bei vergleichbarem Feststoffgehalt von 50%, gemessen bei pH 7. * Molekulargewicht laut Hersteller	103
Tabelle 18: Zusammenfassung der mittleren Teilchengrößen in Abhängigkeit der Scherzeit	126
Tabelle 19: Papiereigenschaften und UV-Stabilität der Lamine mit Dekorpigment A und B mit Boehmit im Vergleich zum Dekorpigment A ohne Extender (Standard)	132
Tabelle 20: Mechanische Stabilität der Versuchspapiere mit Dekorpigment A und B mit Boehmit im Vergleich zum Dekorpigment A ohne Extender (Standard)	133
Tabelle 21: Imprägniereigenschaften der Versuchspapiere mit Dekorpigment A und B mit Boehmit im Vergleich zum Dekorpigment A ohne Extender (Standard)	132
Tabelle 22: Zusammenfassung des TiO ₂ -Bedarfes der Versuchsreihen zur Erzielung einer Opazität von 90%	136
Tabelle 23: Kriterien der Formationsbewertung	145

Abkürzungsverzeichnis

AlO(OH)	Boehmit
CaCO ₃	Kalziumcarbonat
TiO ₂	Titandioxid
Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
UV	Ultraviolett
mPas	Millipascal
meq	Milliequivalent
mV	Millivolt
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
μm	Mikrometer
nm	Nanometer
KV	Kilovolt
PCD	Partikel Charge Detector
n	Berechnungsindex
Δn	Brechungsindexunterschied an einer Grenzfläche
D(50)	Mittlerer Partikeldurchmesser
IEP	Isoelektrischer Punkt
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
NFM	Nassfestmittel
MF-Harz	Melamin-Formaldehyd-Harz
UF-Harz	Harnstoff-Formaldehyd-Harz
PVK	Pigment-Volumen-Konzentration
PA 1	Lineares Polyamin mit geringem Molekulargewicht
PA 2	Lineares Polyamin mit mittlerem Molekulargewicht
PA 3	Lineares Polyamin mit hohem Molekulargewicht
PVAm 1	Polyvinylamin mit geringer Ladungsdichte
PVAm 2	Polyvinylamin mit mittlerer Ladungsdichte
PVAm 3	Polyvinylamin mit hoher Ladungsdichte
PAAE	Polyamidoamin-Epichlorhydrin
VPM	Versuchspapiermaschine
Dest.	Destilliert
LPL	Low Pressure Laminate
HPL	High Pressure Laminate


Literaturverzeichnis

- (1) Schoeller Technocell: Anwendungsbeispiele Dekorpapier
- (2) Espy, Herbert H. (1995): The Mechanism of Wet-Strength Development in Paper: A Review. Tappi Journal, 78 (4); S. 90- 99
- (3) Bos, J.H., Veenstra, P., Verhoeven, H., de Vos, P.D.. Das Papierbuch. Handbuch der Papierherstellung. 1999, 1. Auflage, EPN Verlag, Houten, Niederlande
- (4) Blechschmidt, J. (Hrsg.) (2010): Taschenbuch der Papiertechnik. Carl Hauser Verlag, München
- (5) Schröer, W.-D.; Völkel, H. G.; Weigl, J.. Die Bedeutung der Füllstoff- und Pigmentverteilung bei der Dekorpapierherstellung 1995, Wochenblatt für Papierfabrikation 9, S. 377- 383
- (6) proHPL Fachgruppe für Dekorative Schichtstoffplatten. Herstellung von Dekorativen Schichtstoffplatten (HPL) (Kurzfassung) HPL nach EN 438 (Stand 2007). Pro-K Industrieverband Halbzeuge und Konsumprodukte aus Kunststoff, Frankfurt a. Main, 2007
- (7) <http://www.felix-schoeller.com> Felix Schoeller-Startseite
http://www.felix-schoeller.com/de_de/business-unit/dekorpapiere/paper-solutions/lpl-und-hpl-papiere.html (aufgerufen 18.01.2017)
- (8) <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de> Startseite Chemididaktik Uni Bayreuth
<http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/titandioxid/titandioxid.htm> (aufgerufen am 27. Juli 2017)
- (9) http://www.diss.fuberlin.de/diss/servlets/MRCFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000001940/02_2Titandioxid.pdf;hosts= (aufgerufen 18.01.2017)
- (10) Winkler, Jochen (2013): Titandioxid. 2. Aufl., Vincentz-Verlag, Hannover
- (11) Kronos Titanfabriken (1967): Kronos Leitfaden. Kölnische Verlagsdruckerei, Köln
- (12) Brock, Thomas; Groteklaes, Michael; Mischke, Peter, Zorll, Ulrich (Hrsg.) (1998): Lehrbuch der Lacktechnologie. Vincentz-Verlag, Hannover
- (13) Shipra Mital, G.; Manoj, T. (2011): A Review of TiO₂ Nanoparticles. Chinese Science Bulletin 56 (16), S. 1639- 1657
- (14) Egerton, Terry A.; Kessell, Lorna M.; Tooley, Ian, R; Wang, Liwei (2006): Photogreying of TiO₂ nanoparticles. Journal of Nanoparticle Research 9; S. 251-260
- (15) Demtröder, Wolfgang (2006): Experimentalphysik 2. Elektrizität und Optik. 4. Aufl.; Springer-Verlag, Heidelberg
- (16) Tipler, P. A.; Mosca, G. (2004): Physik für Wissenschaftler und Ingenieure. 2. Aufl, Elsevier GmbH, München
- (17) Diebold, M. P. (2014): Application of Light Scattering to Coatings. A User´s Guide. Springer Verlag, Heidelberg
- (18) Bohren C.F.; Huffman, D. R. (1983): Adsorption and Scattering of Light by small Particles. 2. Aufl.; Wiley Verlag, Weinheim

-
- (19) Thiele, E. S. (1999): Scattering of Electromagnetic Radiation by Complex Microstructures in the Resonant Regime, Dissertation Universität Pennsylvania,
- (20) Jalava, J.-P. (2006): The Use of Exact Light-Scattering Theory for Spheroidal TiO_2 Pigment Particles. Part. Part. Syst. Character. 23, S. 159-164
- (21) Thiele, E.; French, R. H. (1998): Light-Scattering Properties of Representative, Morphological Rutile Titania Particles Studied Using a Finite-Element Method. J. Am. Ceram. Soc. 83 (3), S. 469-479
- (22) Thiele, E.; French, R. H. (1998): Computation of Light Scattering by Anisotropic Spheres of Rutile Titania. Adv. Mater., 10 (15), S. 1271- 1276
- (23) Auger, J.-C.; Martinez, V. A.; Stout, B. (2009): Theoretical Study of the Scattering Efficiency of Rutile Titanium Dioxide Pigments as a Function of their Spatial Dispersion. J. Coat. Technol. Res. 6 (1), S. 89- 97
- (24) French, R. H.; McNeil; L. E: (2000): Multiple Scattering From TiO_2 -Rutile Particles. Acta Mater 48, S. 4571-4576
- (25) Vargas, William E. (2000): Optimization of the Diffuse Reflectance of Pigmented Coatings taking into Account Multiple Scattering. Journal of Applied Physics 88 (7); S. 4079-4084
- (26) Volz, Hans G. (2001): Industrielle Farbprüfung. Grundlagen und Methoden. 2. Aufl., Wiley-VHC Verlag, Weinheim
- (27) Hucke, M. (2005): Modellierung der optischen Eigenschaften gestrichener Papiere unter besonderer Berücksichtigung der Porenstruktur. Diss. Ing., TU Darmstadt
- (28) Dzimberg-Malcic, V.; Barbaric-Mikocevic, Z; Itric, K. (2011): Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper (I). Technical Gazette 18, S. 117-124
- (29) Müller, B.; Poth, U. (2005) Lackformulierung und Rezeptur. 2. Aufl.; Vincentz Network GmbH und Co. KG, Hannover
- (30) Ruszala, M. J. A.; Rowson, N. A.; Grover, L. m.; Choudhery, R. A. (2015): Low Carbon Footprint TiO_2 -Substitutes in Paint: A Review. International Journal of Chemical Engineering and Applications 6 (5), S. 331- 340
- (31) Gysau, Detlef (2006): Füllstoffe. 2. Aufl, Vincentz-Verlag, Hannover
- (32) Malvern Instruments (1996): Sample Dispersion and Refractive Index Guide
- (33) Nelson, K. L. (2007): Enhanced Performance and Functionality of Titanium Dioxide Papermaking Pigments with Controlled Morphology and Surface Coating, PhD Chemical and Biological Engineering, Georgia Institute of Technology
- (34) Frey-Wissling, A. (1959): Die pflanzliche Zellwand. Springerverlag, Heidelberg
- (35) <http://microparticles.de> microparticles GmbH Berlin-Starseite
<http://microparticles.de/eigenschaften> (aufgerufen 18.01.2017)

-
- (36) Baumstark, M.; Schwartz, R. (2001): Dispersionen für Bautenfarben: Acrylsysteme in Theorie und Praxis. Vicentz Verlag, Hannover
- (37) Schultze, W. (2002); Wässrige Siliconharz-Beschichtungssysteme für Fassaden. 2. Aufl.; Expert-Verlag, Renningen.
- (38) Jakubowski, E. (1999): Malerfachkunde. Teubner-Verlag Stuttgart, Leipzig
- (39) Farrokhpay, Saeed; Morris, Gayle E.; Fornasiero, Daniel, Self; Peter (2010): Stabilisation of Titania Pigment Particles with anionic polymeric dispersants. Powder Technology 202, S. 143-150
- (40) Farrokhpay; Saeed (2009): A Review of Polymeric Dispersant Stabilization of Titania Pigment. Advances in Colloid and Interface Science 150, S. 24-34
- (41) Boisvert, J.-P.; Persello, J.; Castaing, J.-C.; Cabane; B. (2001): Dispersion of Alumina-Coated TiO₂-Particles by Adsorption of Sodium Polyacrylat. Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects 178, S. 187-198
- (42) Hierrezuelo, J.; Sadeghpour, A.; Szilagyi, I.; Vaccaro, A.; Borkovec, M. (2010): Electrostatic Stabilization of Charged Colloidal Particles with Adsorbed Polyelectrolytes of Opposite Charge. Langmuir Letter 26 (19), S. 15109-15111
- (43) Dietz, P. (2003): Spacing for better Effects. European Coating Journal 07-08, S. 14
- (44) Stewart, D. (2007): An end to overcrowding. European Coatings Journal 5, S. 178
- (45) Bäurle, T. et. al (2012): Coloristik für Lackanwendungen. Vincentz-Verlag, Hannover
- (46) Winkler, Jochen (2010): Pigmente und Füllstoffe Dispergieren. Vincentz-Verlag, Hannover
- (47) Müller, Bodo (2009): Additive kompakt. Vincentz-Verlag, Hannover
- (48) Müller, R. H.; Mehnert, W.; Paulke, B.-R.; Nietzsche, R. (1996): Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis. Einführung in die Theorie, praktische Messdurchführung und Dateninterpretation. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart.
- (49) Malvern Instruments (2008): Zetasizer Nano Series. User Manual.
- (50) BTG Müttek GmbH. Product Sheet Müttek SZP-06 System Zetapotential
- (51) Malvern Instruments (2007): Mastersizer 2000. User Manual.
- (52) Gesenhues, U. (2011): The Mechanism of Polyelektrolyt-Assisted Retention of TiO₂ Filler particles during Paper Formation. Advances in Colloid and Interface Science 162, S. 1-21
- (53) Lagaly, Gerhard; Schulz, Oliver; Zimehl, Ralf (1997): Dispersionen und Emulsionen. Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale. Steinkopff-Verlag, Darmstadt
- (54) Köth, M. (2001). Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen für die Papierherstellung eingesetzten Polymeren in wässrigen Lösungen. Ing. Diss.; TU Darmstadt
- (55) Spiegler, M. U. (1999). Adsorption von Polykationen unterschiedlicher Struktur und deren Einfluss auf das Flockungsverhalten von Silikasuspensionen. Diss.; TU München

-
- (56) Viel, N. (2008). Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Polymeren Papieradditiven und deren Einfluss auf die Biofilmbildung. Ing.-Diss.; TU Darmstadt
- (57) Flegler, S. L.; Heckmann, J. W.; Klomprens, K. L.. (1995): Elektronenmikroskopie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- (58) Dutt, D.; Jain, R. K.; Maheshwari, A.; Kaur, H.: Cost Reduction Studies of Decorative Laminates (2011). BioResources 6 (2), S. 1495-1504
- (59) Dietz, W.; Grenz, R.: Verfolgung und Dynamische Simulation der Adsorption und Verteilung von Nassfestmittel im Herstellungsprozess hochnassfester Papiere. PTS-Forschungsbericht IGF 16064.
- (60) Breitmaier, Eberhard, Jung, Günther (2005): Organische Chemie. Grundlagen, Stoffklassen; Reaktionen, Konzepte; Molekülstruktur. 5. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart
- (61) Deutzenberg, H.; Jaeger, W.; Kötz, J.; Phillip, B.; Seidel, Ch.; Stscherbina, D. (1994): Polyelectrolytes. Formation, Characterization and Application. Hanser Verlag, München
- (62) Paciejewska, Karina Maria (2010). Untersuchung des Stabilitätsverhaltens von binären kolloidalen Suspensionen. Ing. Diss, TU Dresden




Yvonne Galinski
Ickerweg 34
49086 Osnabrück

Osnabrück, der 21. März 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Yvonne Galinski



Yvonne Galinski
Ickerweg 34
49086 Osnabrück

Osnabrück, der 21. März 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Yvonne Galinski

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Yvonne Galinski
Geburtsdatum: 13. November 1987
Geburtsort: Münster
Familienstand: verheiratet, ein Kind



Lebens- und Bildungsweg

Februar 2016 bis heute: Projektleiterin in der Forschung und Entwicklung, Felix Schoeller, Osnabrück
Schwerpunkt: Extrusionsbeschichtung und Release-Coatings

Oktober 2013 bis Juni 2018: Berufsbegleitendes Promotionsstudium Makromolekulare- und Papierchemie (Prof. M. Biesalski), Technische Universität Darmstadt

Januar 2013 bis Januar 2016: Projektleiterin in der Projektgruppe „Neue Einsatzmöglichkeiten von Pigmenten“ bei Felix Schoeller Technocell, Osnabrück

April 2012 bis Dezember 2012: Praktikum in der Forschung und Entwicklung bei Felix Schoeller Technocell Dekor GmbH und Co KG, Osnabrück

Oktober 2011 bis Mai 2012: Masterarbeit in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie I: Wachstum von NaYF_4 -Nanokristallen in unterschiedlichen Lösungsmittelgemischen
Abschluss: Master of Science

Oktober 2010 bis Mai 2012: Masterstudium Materialwissenschaften, Universität Osnabrück

Juni 2010 bis Oktober 2010: Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie I: *Oberflächenmodifikation von NaYF_4 -Nanopartikeln mit Polyphosphonsäuren*
Abschluss: Bachelor of Science

Oktober 2007 bis Oktober 2010: Studium 2-Fächer-Bachelor Chemie und Physik, Universität Osnabrück

August 1998 bis Mai 2007: Goethe – Gymnasium Ibbenbüren/ Abitur

Yvonne Galinski

Osnabrück, 21. März 2018